Journal für praktische Chemie

N. F. Band 141, Heft 9—12 4. Dezember 1934

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität zu Breslau

3. Acetylierung und Äthylierung von 1,9-Dimethyl-spirodihydantoin und anschließende Versuche

Von **Heinrich Biltz** und **Lotte Loewe**

(Eingegangen am 23. Juli 1934)

Bei den in der vorhergehenden Arbeit beschriebenen Umsetzungen des 3,7-Dimethyl-harnsäureglykols hätten unter Austausch-Umlagerung Acetylderivate des 1,9-Dimethyl-spirodihydantoins entstehen können. Um ihr Erkennen zu erleichtern, stellten wir solche Acetylderivate unmittelbar aus 1,9-Dimethyl-spirodihydantoin her. Im Anschluß wurde das 1,9-Dimethyl-spirodihydantoin äthyliert, was an den reaktionsfähigen Stellen 3 und 7 bemerkenswert glatt erfolgte. Angefügt sind schließlich einige weitere Versuche der Acetylierung und Athylierung verwandter Stoffe.

Gemeinsam ist allen Versuchen, daß sie die verschiedenen NH in ihrem Verhalten gegen Alkylierungs- und Acylierungsmittel charakterisieren.

Versuche

Die Herstellung von 1,9-Dimethyl-spirodihydantoin konnte gegen die bisherige Vorschrift[1]) vereinfacht werden. Wie angegeben, wurden 20 g konz. Schwefelsäure mit 5 g 3,7-Dimethyl-harnsäureglykol $^1/_2$ Stde. im Wasserbade erwärmt; die Lösung wurde abgekühlt und mit 80 ccm Wasser verdünnt. Ohne Entfernung der Schwefelsäure durch Bariumchlorid wurde jetzt einfach durch Eiswasser gekühlt und mit einem Glasstabe kräftig umgerührt, worauf innerhalb 2 Stunden 1,5 g des Um-

[1]) H. Biltz u. M. Bergius, Ann. Chem. **413**, 84 (1916).

setzungsprodukts auskrystallisierten. Die Ausbeute war somit die gleiche wie bei der früheren, umständlicheren Arbeitsweise.

1,9-Dimethyl-3-acetyl-spirodihydantoin

1 g 1,9-Dimethyl-spirodihydantoin und 40 ccm Essigsäureanhydrid wurden 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Der bei Unterdruck erhaltene Abdampfungsrückstand wurde aus Essigester umkrystallisiert. Ausbeute 1 g. Umkrystallisieren aus Alkohol steigerte den Schmelzpunkt nur noch um 1°, nämlich auf 176° (k. Th.) ohne Zers. Ebenso lag der Schmelzpunkt, als aus Essigsäureanhydrid umkrystallisiert wurde.

0,1000 g Subst.: 0,1559 g CO_2. — 0,0720 g Subst.: 0,0285 g H_2O. — 0,0765 g Subst.: 14,45 ccm N (17°, 755 mm, 50 prozent. KOH).

$C_9H_{10}O_5N_4$	Ber. C 42,5	H 4,0	N 22,1
	Gef. „ 42,5	„ 4,4	„ 22,0

Löslich in Wasser, Alkohol, Essigester; wenig in Essigsäureanhydrid; kaum in Äther, Benzol.

1,9-Dimethyl-3,7-diacetyl-spirodihydantoin

Eine Lösung von 2 g 1,9-Dimethyl-spirodihydantoin in 40 ccm Essigsäureanhydrid wurde 6 Stunden im Kochen gehalten und dann bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wurde aus Essigester krystallisiert. Derbe, flächenreiche Krystalle. Ausbeute 1,7 g. Schmp. 136° (k. Th.) ohne Zers.

2,995 mg Subst.: 0,493 ccm N (15°, 748 mm).

$C_{11}H_{12}O_6N_4$	Ber. N 18,9	Gef. N 19,2

Sehr leicht löslich in Essigester, Aceton, Chloroform; leicht im Methylalkohol, Benzol; weniger in Äthylalkohol; kaum in Äther. Beim Erwärmen mit Wasser entwich Kohlendioxyd; ersichtlich sind die Fünfring-Systeme durch die Acetyle gelockert, welch Einfluß in den folgenden Abhandlungen weiter behandelt wird. Ein Abbauprodukt konnte bislang nicht gefaßt werden.

Interessant ist, daß das isomere 3,7-Dimethyl-spirodihydantoin nur eine Diacetylverbindung bildet. Wir haben den Klemmschen Versuch[1]) wiederholt und vollkommen be-

[1]) H. Biltz u. W. Klemm, A. 448, 153 (1926).

stätigt; nur beobachteten wir für die Diacetylverbindung den etwas höheren Schmp. 178°. Eine Monoacetylverbindung wurde nicht erhalten. Der Grund für den Unterschied beider Spiroverbindungen liegt sicher darin, daß bei 3,7-Dimethyl-spirodihydantoin die zwei weniger aciden Stellen 1 und 9 für den Eintritt von Acetyl zur Verfügung stehen, die beide lebhaft Acetyl aufnehmen, so daß die Stufe einer Mono-acetyl-Verbindung übersprungen wird. In unserem Falle der 1,9-Reihe stehen einer Acetylierung nur die aciden Stellen 3 und 7 zur Verfügung. Da Acetyl an sie weniger leicht tritt, ist verständlich, daß zunächst eine Mono-acetyl-Verbindung sich bildet und zu fassen ist.

1,9-Dimethyl-3,7-diäthyl-spirodihydantoin

Diazoäthanlösung wirkte auf 1,9-Dimethyl-spirodihydantoin stürmisch ein. In $^1/_2$ Stunde war alles gelöst, und die Umsetzung beendet. Doch blieb die gelbe Lösung zur Sicherheit bis zum nächsten Tage stehen. Beim Eindunsten kamen schön ausgebildete, rechteckig abgeschnittene Prismen. Umkrystallisiert wurde aus entwässertem Alkohol. Ausbeute 0,9 g aus 1,5 g. Schmp. 123° (k. Th.) ohne Zers.

0,1089 g Subst.: 0,1959 g CO_2, 0,0661 g H_2O. — 0,1145 g Subst.: 21,4 ccm N (18,5°, 747 mm).

$C_{11}H_{16}O_4N_4$	Ber.	C 49,2	H 6,0	N 20,9
	Gef.	„ 49,1	„ 6,8	„ 21,1

Leicht löslich in Alkohol, Essigester, Benzol; weniger in Methylalkohol; noch weniger in Wasser; sehr wenig in Äther, Petroläther.

Dies Präparat war gleich mit einem früher aus 1,9-Diäthyl-3,7-dimethyl-harnsäure hergestellten Präparate[1]).

Tetraäthyl-spirodihydantoin

Diazoäthanlösung aus Nitroso-äthyl-harnstoff wirkte auf Spirodihydantoin lebhaft ein. Zur Vollendung der Äthylierung blieb die noch reichlich Diazoäthan enthaltende Lösung mehrere Tage stehen. Der Abdampfungsrückstand wurde bei etwa 0,02 mm Druck destilliert. Bei 120—140° ging ein

[1]) H. Biltz u. Fr. Max, Ann. Chem. 414, 82 (1916).

farbloses dickes Öl über, das auf keine Weise in Krystalle übergeführt werden konnte.

4,907 g Subst.: 0,781 ccm N (22°, 745 mm).

$C_{13}H_{20}O_4N_4$ Ber. N 18,9 Gef. N 18,0

Hiernach sind 4 Äthyle eingetreten. Von weiterer Reinigung, die Schwierigkeiten bereitet, und Untersuchung wurde abgesehen.

Weitere Versuche der Äthylierung von Spirodihydantoinen führten nicht zum Erfolge. Es wurden keine krystallisierbaren Produkte erhalten. So bei 3,7-Dimethyl-spirodihydantoin, bei 3-Methyl-spirodihydantoin und bei 3-Methyl-1-acetyl-spirodihydantoin. Der Grund dafür ist darin zu sehen, daß hierbei weniger reaktionsfähige Stellen äthyliert werden sollten, was wohl nicht vollständig glückte, so daß Gemische entstanden. Da die Schmelzpunkte der in Betracht kommenden Stoffe niedrig liegen, ist verständlich, daß eine Krystallisation ausblieb, zumal bei der längeren Einwirkung von Diazoäthan Polyäthylene sich beigemengt haben werden. Nach unseren Erfahrungen gelingen Äthylierungen mit Diazoäthan am besten, wenn die Umsetzung schnell erfolgt, und wenn das Umsetzungsprodukt sich als schwerer löslich ausscheidet.

1-Äthyl-3,7-dimethylkaffolid

Im Anschlusse an die eben beschriebenen Äthylierungen wurde das 3,7-Dimethyl-kaffolid („Iso-apokaffein") in seine Äthylverbindung übergeführt. Dadurch wird die Reihe der isomeren Äthyl-dimethyl-kaffolide abgeschlossen; das 3-Äthyl-1,7-Dimethyl-kaffolid war von M. Bergius[1]), das 7-Äthyl-1,3-Dimethyl-kaffolid von Max[2]) hergestellt.

0,5 g Iso-apokaffein setzte sich mit ätherischer Diazoäthanlösung (aus Nitroso-äthyl-harnstoff) lebhaft um. Der Abdampfungsrückstand gab nach Verreiben mit wenig Alkohol, Absaugen und Krystallisieren aus wenig Alkohol 0,2 g flache Prismen mit parallelen, schrägen Endigungen, bei denen die spitzwinkligen Ecken manchmal abgestumpft waren. Schmp. 110° (k. Th.).

2,992 mg Subst.: 0,452 ccm N (22°, 754 mm).

$C_9H_{11}O_2N_3$ Ber. N 17,4 Gef. N 17,3

[1]) H. Biltz u. M. Bergius, Ann. Chem. 414, 63 (1917).
[2]) H. Biltz u. Fr. Max, Ann. Chem. 414, 74, 75 (1917).

Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol; leicht in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, Essigester, Tetrachlorkohlenstoff; sehr wenig in Äther.

1,3,9-Trimethyl-7-acetyl-spirodihydantoin

Die noch nicht beschriebene Acetylverbindung des „Hypokaffeins" wurde dargestellt, um sie auf Festhalten des Acetyls zu prüfen. Wie nach seiner Stellung an 7 zu erwarten war, läßt es sich leicht abspalten.

Ein Gemisch von 1 g 1,3,9-Trimethyl-spirodihydantoin[1]), und 40 ccm frisch fraktioniertem Essigsäureanhydrid wurde 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die Lösung wurde bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft, und der Rückstand aus Essigester krystallisiert. Es kam 1 g schräg abgeschnittene Prismen. Schmp. 110—120° unter Aufschäumen.

2,548 mg Subst.: 0,444 ccm N (15°, 747 mm).

$C_{10}H_{12}O_5N_4$ Ber. N 20,9 Gef. N 20,2

Beim Umkrystallisieren aus Wasser erfolgte Verseifung zu Hypokaffein.

[1]) H. Biltz, Ber. **44**, 282 (1911).

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität zu Breslau

4. Über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Harnsäureglykole und ihre Äther, II

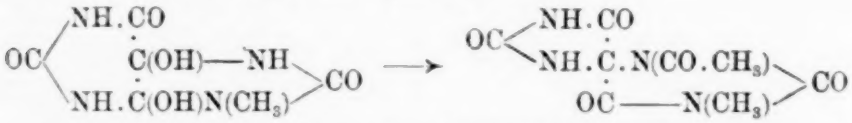
(9-Methyl-harnsäure)

Von **Heinrich Biltz** und **Lotte Loewe**

(Eingegangen am 23. Juli 1934)

Vom 9-Methyl-harnsäureglykol fehlen die Volläther; die Halbäther wurden nicht geprüft. Die Umsetzung des 9-Methyl-harnsäureglykols mit Essigsäureanhydrid führte zunächst nur zu Schmieren. Klarer zu sehen war erst, als erkannt wurde, daß bei sehr ähnlichen Versuchsbedingungen verschiedene Stoffe entstehen, und daß diese erst gefaßt werden können, wenn bei der Herstellung ganz bestimmte Bedingungen eingehalten werden. Auch das chemische Verhalten der neuen Acetylprodukte war eigenartig; wir glauben aber, in ihrer Erklärung das Richtige getroffen zu haben.

Acetyl ließ sich in 9-Methyl-harnsäureglykol mit Essigsäureanhydrid nicht einführen, ohne daß gleichzeitig eine Umlagerung erfolgt. Schon bei $^1/_4$stündiger Kochdauer trat eine „Austausch-Umlagerung" ein, und es entstand ein Monoacetyl-3-methyl-spirodihydantoin:



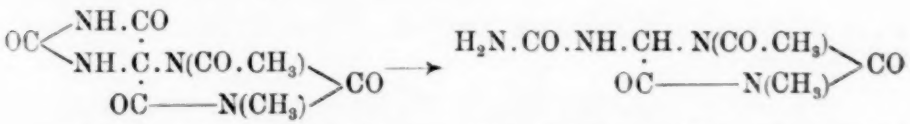
Seine Zugehörigkeit zu den Spirodihydantoinen ergibt sich aus seiner lebhaft und glatt verlaufenen Methylierung mit Diazomethan zu Tetramethyl-spirodihydantoin. Bei Verwendung reiner Diazomethanlösung[1]) und vorsichtiger Leitung der Umsetzung konnte das Acetyl erhalten bleiben, wobei das

[1]) H. Biltz, Ber. **64**, 1146 (1931).

bekannte 1,3,7-Trimethyl-9-acetyl-spirodihydantoin entstand. Daraus folgt, daß das Acetyl an einer der inneren Stellen 1 oder 9 steht; was von vornherein anzunehmen war, da diese beiden Stellen — als die weniger aziden — die für eine Acetylierung bevorzugten sind. Und zwar in erster Linie die Stelle 1, die der Stelle 7 des Methyl-harnsäureglykols entspricht; und in den Harnsäureglykolen ist 7 die für N-Acetylierung bevorzugte Stelle.

Das 3-Methyl-1-acetyl-spirodihydantoin nahm beim Kochen seiner Lösung in Essigsäureanhydrid ein zweites Acetyl in Stellung 9 auf; dies zweite Acetyl ließ sich — wenn auch unvollkommen — wieder abspalten. Die gleiche Diacetylverbindung entstand aus 9-Methyl-harnsäureglykol bei längerem Kochen seiner Lösung in Essigsäureanhydrid und konnte rein zumeist leichter als die Monoacetylverbindung erhalten werden. Ein zuverlässiger Beweis für die Stellung der beiden Acetyle in 1 und 9 wurde schon früher gegeben.[1]) Einwirkung von Diazoäthan lieferte ein Gemisch von 3-Methyl-triäthyl-spirodihydantoin und 3-Methyl-7-äthyl-1,9-diacetyl-spirodihydantoin, das sich durch Krystallisieren trennen ließ. Durch Verseifen der zweitgenannten Verbindung wurde — einstweilen noch nicht rein — 3-Methyl-7-äthyl-spirodihydantoin erhalten.

Sehr bemerkenswert ist die ganz auffallende Unbeständigkeit unseres 3-Methyl-1-acetyl-spirodihydantoins, während die bisher bekannten Spirodihydantoine und ihre Derivate durch besondere Festigkeit hervorragen. Mit Wasser beginnt es schon bei 60° Kohlendioxyd abzugeben und verliert bei weiterem Erwärmen bis zum Kochen ein Mol. CO_2. Dabei entsteht 3-Methyl-1-acetyl-allantoin.



Es handelt sich dabei um die bekannte Umsetzung der Spirodihydantoine zu Allantoinen, die zuerst in Ber. **44**, 287 (1911) beschrieben wurde. In den bisher untersuchten Fällen war aber Erhitzen mit basischen Lösungen, wie bas. Bleiacetat

[1]) H. Biltz u. L. Loewe, Ber. **64**, 1148 (1931).

oder Bariumhydroxyd nötig. In unserem Falle liegt eine eigenartige Labilität des Spirodihydantoin-Systems vor, für die der Grund in der Vollsubstitution nur des einen Ringes und in dem Vorhandensein von Acetyl zu sehen ist.

Das 3-Methyl-1-acetyl-allantoin konnte durch vorsichtiges Erhitzen mit Salzsäure zu 3-Methyl-allantoin verseift werden. Mit Jodwasserstoff wurde es zu 3-Methyl-hydantoin reduziert. Wichtig ist, daß es aus 3-Methyl-allantoin durch $^1/_2$stündige Einwirkung kochenden Essigsäureanhydrids erhalten werden kann. Denn wir schließen daraus, daß das Acetyl seinen Platz an Stickstoff in 1 hat. Das ist die minder azide Stelle im Ringe. An die entsprechende Stelle des Hydantoins tritt Acetyl zu einer wohl beständigen Acetylverbindung[1]). Es ist nicht anzunehmen, daß Acetyl unter dem Einfluß kochenden Essigsäureanhydrids in die offene Harnstoffkette des Allantoins nach 6 tritt, denn dann müßte sich Allantoin selbst acetylieren lassen, was auch bei vielstündigem Kochen nicht der Fall ist[2]). Der Eintritt eines Acetyls an die Stelle 1 des 3-Methyl-allantoins ist wohl durch eine Auflockerung des Ringes durch das Methyl zu erklären; eine solche fehlt im Allantoin.

Wenn im 3-Methyl-1-acetyl-allantoin das Methyl- und das Acetyl im gleichen Ringe stehen, gilt dasselbe natürlich auch für das 3-Methyl-1-acetyl-spirodihydantoin. Erst durch diese Schlußfolge ist der Stellungsnachweis des Acetyls im Spirostoff geführt.

Die 1,9-Diacetylverbindung des 3-Methyl-spiro-dihydantoins besitzt die leichte Aufspaltbarkeit der Mono-acetyl-Verbindung nicht. Sie läßt sich ohne Veränderung aus Wasser umkrystallisieren. Das spricht für die Richtigkeit unserer oben gegebenen Erklärung für den Allantoinabbau der Mono-

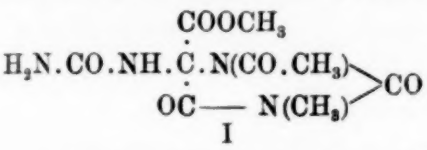
---

[1]) 1,3-Diacetyl-hydantoin [L. Siemonsen, Ann. Chem. 333, 129 (1904)] verliert leicht das Acetyl in 3 [C. Harries u. M. Weiss, Ann. Chem. 327, 374 (1903)]. Entsprechend verhalten sich die Acetylverbindungen des 5,5-Bisbromphenyl-hydantoins [H. Biltz, Ber. 41, 1387—1388 (1908)]. Stets sitzt Acetyl an der minder aziden Stelle 1 fester als an der aziden Stelle 3.

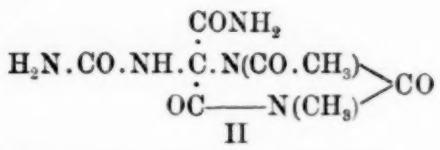
[2]) H. Biltz, Ber. 44, 300, Anm. 1 (1911); neuere Versuche bestätigten den damaligen Befund.

acetyl-verbindung: wesentlich ist anscheinend, daß nur der eine Ring, dieser aber vollsubstituiert ist, wobei das Acetyl einen fördernden Einfluß ausüben wird, aber vielleicht nicht den maßgebenden. Dadurch findet vielleicht auch die Tatsache eine Erklärung, daß von den Spirodihydantoinen nur die beiden Monomethyl-Verbindungen und die 1,3-Dimethylverbindung, also die Verbindungen, in denen nur der eine Ring Substituenten enthält, bisher nicht dargestellt werden konnten.

Von besonderem Interesse sind zwei Aufspaltungen, die das 3-Methyl-1-acetyl-spirodihydantoin erleidet; und zwar mit siedendem Methylalkohol (nicht mit Äthylalkohol), oder mit Ammoniak bei Zimmertemperatur. Es erfolgt an der Stelle 6,7 Ringöffnung, wobei sich Methylalkohol oder Ammoniak anlagern. Kohlenstoff tritt nicht aus. Es entstehen 3-Methyl-1-acetyl-allantoin-5-carbonsäuremethylester (Formel I) und 3-Methyl-1-acetyl-allantoin-5-carbonsäureamid (Formel II).



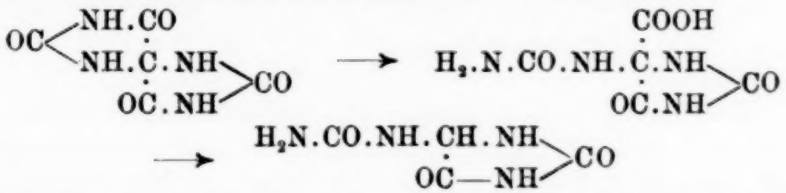
I



II

Es ist das erste Mal, daß solche Derivate einer Allantoin-5-carbonsäure als Abbauprodukte von Harnsäuren erhalten wurden. Synthetisch wurde vor einigen Jahren das 3,6,8-Trimethyl-allantoin-carbonsäuremethylamid und das 3,6-Dimethyl-8-phenyl-allantoin-carbonsäuremethylamid dargestellt.[1])

Die beiden Allantoin-carbonsäure-Derivate zeigen den Weg, auf dem Spirodihydantoine hydrolytisch aufspalten:

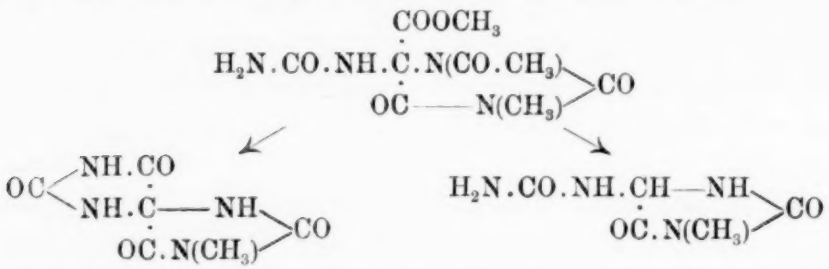


Sie konnten gefaßt werden, weil das Carboxyl bei ihnen durch Ester- oder Amidbildung konserviert wird, während es bei der Hydrolyse sofort als CO_2 austritt.

[1]) H. Biltz u. L. Loewe, Ber. **64**, 1023—1024 (1931).

Vor allem interessieren sie aber als Derivate der vielgesuchten Allantoin-carbonsäure, bzw. ihres bicyclischen Isomeren, der Oxy-acetylendiurein-carbonsäure, die als das Produkt einer Oxydation von Harnsäure in alkalischer Lösung angenommen wird; beim Ansäuern wird sie aus den beständigen Salzen frei, verliert CO_2 und liefert Allantoin, während sie in stark alkalischer Lösung weiter zu Uroxansäure aufspaltet, wobei die Salzbildung den Austritt von Kohlensäure zurückhält.[1])

Der 3-Methyl-1-acetyl-allantoin-5-carbonsäuremethylester gab beim Abrauchen mit Salzsäure zwei Umsetzungen. Einmal trat Methylalkohol aus, Acetyl wurde abgespalten, und es erfolgte Ringschluß zum 3-Methyl-spirodihydantoin. Dann aber — und das war die Hauptreaktion — erfolgte unter Abgabe des Acetyls Verseifung des Esters, und unter Austritt von CO_2 entstand 3-Methyl-allantoin.



Die Untersuchung des 3-Methyl-1-acetyl-allantoin-carbonsäureamids wurde zunächst dadurch erschwert, daß der Stoff mit 1 Mol. Wasser krystallisiert, und dies so festhält, daß es durch Erhitzen nicht entfernt werden kann, ohne daß Zersetzung beginnt. Schließlich wurde gefunden, daß die Entwässerung glatt beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol gelingt. Die Verhältnisse liegen ähnlich wie bei dem im

[1]) Vgl. H. Biltz u. R. Robl, Ber. **54**, 2451 (1921); H. Biltz u. F. Max, Ber. **54**, 2454 (1921); H. Biltz u. H. Schauder, dies. Journ. [2] **106**, 108 (1923); H. Biltz u. G. Schiemann, dies. Journ. [2] **113**, 77 (1926); W. Schüler u. W. Reindel, Ztschr. phys. Chem. **208**, 248 (1932). Herr Dr. K. R. Jacobi wiederholte die interessanten Versuche dieser letztgenannten Arbeit. Nach Oxydation von Harnsäure in alkalischer Lösung erhielt er das beschriebene „Trisilbersalz" in 80% Ausbeute; aus ihm konnte sowohl Allantoin als auch Uroxansäure gewonnen werden. Eine nähere Untersuchung wurde nicht vorgenommen.

folgenden beschriebenen 3-Methyl-spirodihydantoin. Daß wirklich ein Amid vorliegt, ergab sich schließlich daraus, daß der gleiche Stoff aus dem Methylester mit Ammoniak erhalten wurde.

Für die Aufspaltung der Spirodihydantoine zu Allantoinen gilt nach wie vor die alte Regel, daß als Ort der Aufspaltung die Stelle neben einem NH statt der neben einem NCH_3 bevorzugt wird[1]). Die einzige Ausnahme stellt der Abbau von 1,7-Dimethyl-spirodihydantoin zu 1,8-Dimethyl-allantoin dar. Hierüber ist in den nachfolgenden Abhandlungen gehandelt. Für die Aufspaltung neben NH ist wesentlich, daß dort die azide Stelle des Systems ist; und dadurch wird verständlich, daß es zumal basische Mittel sind, die hier angreifen und die Aufspaltung herbeiführen.

In Bestätigung früherer Erfahrungen geben unsere Versuche neue Belege dafür, daß das Zweiringsystem der Spirodihydantoine durch Säuren begünstigt wird; und daß Basen — in Sonderfällen auch Wasser und Methylalkohol — Aufspaltung des einen Ringes veranlassen.

Ein erfreuliches Ergebnis unserer Beschäftigung mit dem 3-Methyl-1-acetyl-spirodihydantoin und dem 3-Methyl-1,9-diacetyl-spirodihydantoin war, daß eine Abspaltung des Acetyls gelang, und das lange vergeblich gesuchte 3-Methyl-spirodihydantoin erhalten wurde. Abrauchen mit konz. Salzsäure führte zum Ziele. Dabei blieb zunächst eine farblose amorphe Masse, die durch Verreiben mit organischen Lösungsmitteln, wie Äther, Essigester, auf keine Weise zur Krystallisation veranlaßt werden konnte. Erst Zusatz von wenig Wasser half. Es kamen Kristalle, die aber um $^1/_2 H_2O$ reicher waren, als einem Methyl-spirodihydantoin zukommt. Lange glaubten wir, das Anhydrid einer 3-Methyl-allantoin-5-carbonsäure in Händen zu haben, wozu uns zumal seine leichte Titrierbarkeit mit Laugen veranlaßte. Schließlich kamen wir zur Erkenntnis, daß doch das Halbhydrat des 3-Methyl-spirodihydantoins vorlag.

Dazu veranlaßte uns die Acetylierung mit Essigsäureanhydrid, die recht glatt 3-Methyl-1,9-diacetyl-spiro-

[1]) H. Biltz u. F. Max, Ber. 54, 2473 (1921).

dihydantoin ergab. Methylierung mit Diazomethan lieferte, wenn auch auffallend langsam, Tetramethyl-spirodihydantoin. In üblicher Weise wurde mit basischem Bleiacetat 3-Methyl-allantoin gewonnen. Auffallend war zunächst, daß unser Stoff sich mit Natronlauge glatt als einbasische Säure titrieren ließ, Versuche mit anderen Spirodihydantoinen lehrten aber, daß die in 3 und 7 stehenden H in ihnen glatt gegen Phenolphthalein titriert werden können: wenn beide NH vorhanden sind, wirkt der Spirostoff zweibasisch; wenn — wie im vorliegenden Falle — nur eins vorhanden ist, einbasisch; und neutral, wenn beide Stellen besetzt sind.

Das $^1/_2$ Mol. Krystallwasser ging beim Erwärmen fort, und der Rückstand wies annähernd den Schmelzpunkt des wasserfreien 3-Methyl-spirodihydantoins auf, allerdings getrübt durch ein wenig gleichzeitig entstandene Zersetzungsprodukte. Ohne Zersetzung gelang die Wasserabspaltung durch Eindunsten der Lösung des Halbhydrats in entwässertem Alkohol und Umkrystallisieren des Rückstands aus Alkohol. Zweifellos liegt der Stoff schon in dem Rohprodukte von der Darstellung vor, aus dem das Halbhydrat erhalten worden war, entscheidend ist, daß dieses sich aus ihm leichter abscheiden läßt als der Anhydrostoff selbst.

3-Methyl-spirodihydantoin wurde über ein nicht näher aufgeklärtes Silbersalz in das bekannte 3,7-Dimethyl-spirodihydantoin übergeführt.

Beschreibung der Versuche

Versuche, 9-Methyl-harnsäureglykol am Sauerstoff zu acetylieren

Wie im folgenden belegt ist, wirkt kochendes Essigsäureanhydrid auf 9-Methyl-harnsäureglykol nur unter gleichzeitiger „Austausch-Umlagerung“ ein. Als bei Zimmertemperatur 1 g 9-Methylharnsäureglykol und 15 ccm Essigsäureanhydrid mit 3 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt wurde, entstand eine Lösung. Aus ihrem, im Vakuumexsiccator erhaltenen sirupösen Abdampfungsrückstande konnte bei mehreren Versuchen auf keine Weise etwas Festes herausgearbeitet werden.

I. Monoacetylderivat des 3-Methyl-spirodihydantoins

3-Methyl-1-acetyl-spirodihydantoin

Es hat viel Mühe gemacht, die Bedingungen ausfindig zu machen, unter denen der Stoff erhalten werden kann. Schließlich ergab sich folgende Vorschrift: 2 g 9-Methyl-harnsäureglykol, das nicht umkrystallisiert ist, sondern so, wie es bei der Synthese aus Alloxan und Monomethyl-harnstoff[1]) erhalten wird, werden mit 40 ccm frisch fraktioniertem Essigsäureanhydrid zum Kochen erhitzt. Nach $^1/_4$ stündiger Siededauer wird die Lösung bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft, und der Rückstand mit etwas Essigester in gleicher Weise abgeraucht. Der schmierige Rückstand wird mit 15 ccm siedendem Essigester aufgenommen, und das Filtrat mit Eiswasser gekühlt. Nach einiger Zeit kommen 0,4—0,7 g Krystalle als feine Prismen. Schmp. 185—195° (k. Th.) unter Aufschäumen und Gelbfärbung. Die reinsten Präparate zersetzten sich bei 195°.

5,120 mg Subst.: 7,500 mg CO_2, 1,670 mg H_2O, 0,029 mg Rückstand. — 0,1038 g Subst.: 21,2 ccm N (18°, 733 mm).

$C_8H_8O_5N_4$	Ber. C 40,0	H 3,4	N 23,3
	Gef. „ 40,2	„ 3,7	„ 23,0

Sehr leicht löslich in Aceton; löslich in heißem Wasser, unter starker oder in 2 n-Essigsäure unter geringer CO_2-Abgabe; wenig löslich in Methylalkohol unter Umsetzung und in Äthylalkohol, Eisessig; sehr wenig in Essigester; kaum in Benzol-Äther. Auch aus Äthylalkohol kann man umkrystallisieren: man übergießt das Rohprodukt mit heißem Äthylalkohol, veranlaßt durch Zutropfen von wenig Wasser Lösung und kühlt ab. Gestreckte Prismen mit beiderseits flach-dachförmiger Endigung. Die Krystalle sind bald abzusaugen.

Aus der obigen Essigestermutterlauge ließ sich durch Eindunsten, Aufnehmen der Schmiere durch Alkohol und Zugabe von etwas Wasser ungefähr 0,01 g 3-Methyl-1-acetyl-allantoin, Schmp. 255° (k. Th.) unter Aufschäumen und Bräunung, gewinnen. Seine Abscheidung erfolgte erst nach Wochen.

Methylierung. 0,2 g 3-Methyl-1-acetyl-spirodihydantoin wurde mit 3 ccm Methylalkohol[2]) und dann mit

[1]) H. Biltz, Ber. 43, 1516 (1910).
[2]) H. Biltz, Ber. 64, 1146 (1931).

Diazomethanlösung übergossen. Unter lebhafter Umsetzung ging alles in Lösung. Beim Eindunsten krystallisierten 0,12 g Tetramethyl-spirodihydantoin. Schmelzpunkt und Schmelzpunkt eines Gemisches mit einem Vergleichspräparate: 228° (k. Th.). Schwieriger war es, die Methylierung so zu leiten, daß das Acetyl erhalten bleibt, und nur 2 Methyle eintreten. Das gelang bei Verwendung reiner Diazomethanlösung (nach Arndt) und durch Abkürzung der Einwirkung auf die unbedingt nötige Zeit. Kurz ehe alles in der Diazomethanlösung gelöst war, wird abfiltriert, und das Filtrat schnell eingedunstet. So wurden aus 0,1 g etwa 0,09 g 1,3,7-Trimethyl-9-acetyl-spirodihydantoin[1]) erhalten. Schmp. 185—186° (k. Th.).

Acetylierung zu 3-Methyl-1,9-diacetyl-spirodihydantoin. Ein Gemisch von 0,5 g Mono-acetyl-Verbindung und 20 ccm Essigsäureanhydrid wurde $^1/_4$ Stunde gekocht; der bei Unterdruck erhaltene Abdampfungsrückstand wurde zur Entfernung von Resten Essigsäureanhydrids mit Essigester abgeraucht. Die schmierige Masse wurde mit wenig Alkohol aufgenommen, und die Lösung mit Wasser vorsichtig versetzt, so lange die entstandene Trübung sich noch löste. Nach 2 Tagen waren 0,4 g Diacetylverbindung in typischen Krystallen abgeschieden. Schmp. 170° (k. Th.) ohne Zers.

Da in der Diacetylverbindung die Acetyle in den Stellen 1 und 9 stehen[2]), muß auch das Acetyl der Monoacetylverbindung an einer dieser Stellen stehen; das steht im Einklange mit dem obigen Befunde.

3-Methyl-1-acetyl-allantoin

Beim Erwärmen von 3-Methyl-1-acetyl-spirodihydantoin mit wenig Wasser beginnt von etwa 60° ab Kohlendioxyd zu entweichen. Man steigert die Temperatur etwas und kocht, wenn die Gasentwicklung beendet ist, auf. Beim Abkühlen krystallieren feine Prismen mit rechteckig angesetzten Endflächen. Aus 0,5 g wurde 0,4 g erhalten. Schmelzp. 255° (k. Th.) unter Aufschäumen und Bräunung. Der Stoff ließ sich aus wenig Wasser gut umkrystallisieren.

[1]) H. Biltz, Ber. **64**, 1147 (1931).
[2]) H. Biltz, Ber. **64**, 1148 (1931).

4,738 mg Subst.: 6,830 mg CO_2, 1,950 mg H_2O. — 0,0999 g Subst.: 0,1431 g CO_2. — 2,896 mg Subst.: 0,655 ccm N (16°, 738 mm).

$C_7H_{10}O_4N_4$	Ber. C 39,2		H 4,7	N 26,2
	Gef. „ 39,3,	39,1	„ 4,6	„ 25,9

Leicht löslich in Wasser; sehr wenig in Methyl- und Äthylalkohol; kaum in Äther, Essigester, Aceton, Benzol, Chloroform. Diazomethan wirkte nicht ein, auch nicht in Gegenwart von Methylalkohol.

Reduktion zu 3-Methyl-hydantoin. 0,5 g wurde mit 5 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure unter Zugabe eines Körnchens Phosphoniumjodid auf dem Wasserbade reduziert. Die farblose Lösung wurde bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft, und der Rückstand aus Alkohol krystallisiert. Ausbeute 0,2 g 3-Methyl-hydantoin. Schmp. 182° (k. Th.), ebenso Mischschmelzpunkt.

Verseifung zu 3-Methyl-allantoin. Eine Probe löste sich bei Zimmertemperatur langsam in konz. Salzsäure. Die Lösung wurde am folgenden Tage bei 40—50° eingedunstet. Der glasige Rückstand krystallisierte beim Verreiben mit einigen Tropfen Wasser. Gestreckte Rhomboeder oder sechsseitige Täfelchen. Schmp. 223° (k. Th.) unter Aufschäumen zu gelblich-grüner Schmelze. Ebenso verhielt sich ein Gemisch mit einem Vergleichspräparate. Es gelang nicht, das Acetyl durch wässerige oder alkoholische Ammoniaklösung oder alkoholische Salzsäure abzuspalten, auch nicht bei Siedehitze.

Herstellung aus 3-Methyl-allantoin. 0,5 g 3-Methyl-allantoin wurde mit 20 ccm Essigsäureanhydrid $^1/_2$ Stunde im Sieden erhalten. Die Lösung wurde bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft, und der Rückstand aus Wasser krystallisiert. Ausbeute 0,2 g. Im Filtrate waren noch 0,15 g 3-Methyl-allantoin. Das Präparat war in allen Beziehungen mit dem vorher beschriebenen 3-Methyl-1-acetyl-allantoin gleich. Der Zersetzungspunkt eines Gemisches lag bei 255°.

3-Methyl-1-acetyl-allantoin-5-carbonsäure-methylester

Kurze Einwirkung heißen Methylalkohols veränderte das 3-Methyl-1-acetyl-spirodihydantoin kaum. Beim Umkrystallisieren von 1 g aus 100 ccm Methylalkohol kamen 0,6 g,

die den ursprünglichen Zersetzungspunkt von 190—195° aufwiesen. Nach sehr starkem Eindampfen der Mutterlauge schied sich aber 0,1 g eines viel leichter löslichen Umsetzungsproduktes ab, das sich bequem aus Methylalkohol umkrystallisieren ließ. Schmp. 223—225° (k. Th.) unter Aufschäumen und Niedergehen zu einer farblosen Schmelze, während 3-Methyl-allantoin, das bei gleicher Temperatur schmilzt, eine gelbe Schmelze liefert. Ein Gemisch beider zersetzte sich schon bei 200°.

Zur Darstellung des neuen Stoffes wurden 0,5 g 3-Methyl-1-acetyl-spirodihydantoin und 50 ccm Methylalkohol 1 Stunde im Kochen erhalten. Nach fast vollständigem Einengen krystallisierten 0,2 g aus. Aus Methylalkohol kamen kleine, derbe Kryställchen vom Umrisse eines an vier Ecken durch Flächen stark abgestumpften Oktaeders oder gestreckte sechsseitige Blättchen. Ähnliche Krystalle kamen aus Äthylalkohol, während aus Wasser Blättchen von rhombischem oder trapezförmigem Umrisse, bzw. Verwachsungen mit eigentümlichen Einkerbungen kamen.

4,721 mg Subst.: 6,900 mg CO_2, 1,930 mg H_2O. — 2,718 mg Subst.: 0,483 ccm N (18°, 745 mm). — 0,0471 g Subst.: nach Vieböck und Schwappach: 10,4 ccm n/10-Thiosulfat, log. Tit. 00700.

$C_9H_{12}O_6N_4$	Ber. C 39,7	H 4,4	N 20,6	OCH_3 11,4
	Gef. „ 39,9	„ 4,6	„ 20,4	„ 11,4

Bei der Stickstoffbestimmung wurden wiederholt zu hohe Werte erhalten, z. B. 21,4% N. Die Methoxylbestimmung wies 1 Methoxyl nach.

Der Stoff löste sich leicht in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol; auch in Eisessig und Essigester; kaum in Äther, Benzol, Chloroform. Diazomethan veränderte ihn nicht.

Unter dem Einfluß von Salzsäure fand teils Abspaltung von Acetyl und Ringschluß zu dem im folgenden beschriebenen 3-Methyl-spirodihydantoin, teils Verseifung der Estergruppe und Kohlendioxydabspaltung zu 3-Methyl-allantoin statt. Beim Umkrystallisieren des Gemisches krystallisierte das letztere zuerst aus; der Spirostoff kam erst beim völligen Eindunsten des Filtrates.

Die Umsetzung erfolgte sowohl beim Abrauchen mit methylalkoholischer Salzsäure (aus 0,2 g wurden 0,09 g Methylallantoin und 0,01 g Spirostoff erhalten), als auch beim Lösen und darauf-

folgendem Abrauchen mit konz. wässeriger Salzsäure (aus 0,2 g: 0,06 g Methylallantoin und etwa 0,01 g Spirostoff). Die Produkte, die bei einer Verarbeitung von 0,5 g erhalten wurden, wurden analysiert: für 3-Methyl-allantoin-monohydrat gef. 29,6% N, ber. 29,6. Für 3-Methyl-spirodihydantoin-halbhydrat gef. C 34,7, H 3,6, N 27,7; ber. C 34,8, H 3,4, N 27,1. Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkte lagen wie bekannt.

Ein 3-Methyl-1-acetyl-allantoin-5-carbonsäure-äthylester wurde in entsprechender Weise nicht erhalten. Nach 2stündigem Kochen einer Lösung von 0,5 g 3-Methyl-1-acetyl-spirodihydantoin in 100 ccm entwässertem Äthylalkohol krystallisierte nach starkem Einengen der Spirostoff unverändert wieder aus. Die Reaktionsfähigkeit des Äthylalkohols ist somit gegenüber der des Methylalkohols zu gering.

II. Diacetyl-derivat des 3-Methyl-spirodihydantoins

Zur Gewinnung der 1,9-Diacetylverbindung erwies es sich nützlich, von reinem 9-Methyl-harnsäureglykol auszugehen, wie es durch Umkrystallisieren des Rohproduktes aus Wasser erhalten wird. Auch rohes 9-Methyl-harnsäureglykol lieferte wiederholt den Stoff, wenn mit gewöhnlichem Essigsäureanhydrid acetyliert wurde; aber nicht regelmäßig.

40 ccm Essigsäureanhydrid wurden mit 2 g reinem 9-Methyl-harnsäureglykol $^1/_2$ Stunde unter Rückfluß gekocht. Die Lösung wurde bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft, und der Rückstand mit etwas Essigester abgeraucht. Wurde nun wieder mit Essigester aufgenommen, und die Lösung im offenen Gläschen stehen gelassen, so schied sich keine Monoacetylverbindung mehr ab. Die nach etwa 2 Tagen gebliebene Schmiere wurde mit etwas Alkohol gelöst, und die Lösung mit soviel Wasser vorsichtig versetzt, daß die jeweils entstandene Trübung sich wieder löste; dazu war etwa ebensoviel Wasser als Alkohol nötig. In etwa 14 Tagen krystallisierten ungefähr 0,6 bis 0,7 g 3-Methyl-1-9-diacetyl-spirodihydantoin aus. Gereinigt wurde durch Umkrystallisieren aus Wasser, z. B. 4 g aus 70 ccm, wobei 3,5 g zurückerhalten wurden. Schöne, flächenreiche Prismen; Schmp. 170° (k. Th.) ohne Zers.

0,1213 g Subst.: 0,1898 g CO_2, 0,0423 g H_2O. — 0,1236 g, 2,397 mg Subst.: 20,9 (19,5°, 765 mm, 50proz. KOH), 0,406 (17°, 748 mm) ccm N.

$C_{10}H_{10}O_6N_4$ Ber. C 42,5 H 3,6 N 19,9
Gef. „ 42,7 „ 3,9 „ 19,8, 19,6

Der Stoff löste sich sehr leicht in Methyl- und Äthylalkohol, Äther, Essigester, Eisessig, Benzol; wenig in Wasser. Beim Umkrystallisieren aus Wasser war keine Abspaltung von CO_2 wahrzunehmen.

Verschiedene Versuche, die Darstellungsvorschrift zu verbessern, führten nicht zum Ziele. Bei Zimmertemperatur oder auf dem Wasserbade wirkte Essigsäureanhydrid nicht wesentlich auf 9-Methyl-harnsäureglykol ein; erst nach $^1/_4$ Stunde Kochens war alles gelöst. Bei 2-stündigem Behandeln mit siedendem Essigsäureanhydrid blieb die Ausbeute die gleiche wie angegeben ist. 8-stündiges Erhitzen von 0,5 g 9-Methyl-harnsäureglykol und 20 ccm Essigsäureanhydrid unter dreimaligem Zusatze von je 5 ccm Acetylchlorid ergab eine Lösung, deren Aufarbeitung nur zu Schmieren führte.

Eine Verseifung zum 3-Methyl-1-acetyl-spirodihydantoin gelang, wenn auch unvollkommen, mit Piperidin in folgender Weise. Ein Gemisch von 0,5 g Diacetylverbindung und 10 ccm entwässertem Äther wurde mit etwa 0,25 g Piperidin versetzt; die Krystalle wurden klebrig und gingen bald in Lösung. Die beim Verdunsten des Äthers hinterbleibende Schmiere sonderte beim Verreiben mit wenig Alkohol 0,07 g Mono-acetylverbindung ab. Blättchen von rhombischem Umrisse. Schmp. 195° (k. Th.) unter Aufschäumen.

Äthylierung. Ätherische Diazoäthanlösung (aus Nitrosoäthylharnstoff) wirkte auf 0,5 g 3-Methyl-1,9-diacetyl-spirodihydantoin so lebhaft ein, daß zur Mäßigung mit Äther verdünnt wurde. Der Rückstand der eingedunsteten Lösung wurde aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 0,45 g. Feine Spindeln und zugespitzte Prismen. Dies Gemisch ließ sich durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol trennen. Dabei wurden erhalten:

1. 0,2 g langgestreckte, flache Prismen, die beiderseits dachförmig endigten. Sie krystallisierten zuerst aus. Schmelzpunkt 110—115° (k. Th.) ohne Zers. Die Analyse erwies, daß 3-Methyl-triäthyl-spirodihydantoin vorlag.

2,755 mg Subst.: 0,467 ccm N (17°, 756 mm).

$C_{12}H_{18}O_4N_4$ Ber. N 19,9 Gef. N 19,8

2. 0,1 g viereckige Täfelchen, an denen eine oder zwei gegenüberliegende Ecken abgestumpft waren. Schmp. 105 bis

110° (k. Th.) ohne Zers. Ein Gemisch beider Stoffe schmolz nur um wenig tiefer, was bei der Ähnlichkeit der Zusammensetzung verständlich ist. Die Analyse zeigte, daß 3-Methyl-7-äthyl-1,9-diacetyl-spirodihydantoin vorlag.

3,124, 3,018 mg Subst.: 0,493 (17°, 756 mm), 0,473 (19°, 762 mm) ccm N.

$C_{12}H_{14}O_6N_4$ Ber. N 18,1 Gef. N 18,4, 18,3

Vermutlich wird die Trennung bei der Krystallisation nicht ganz geglückt sein, sodaß zumal der zweite Stoff noch vom ersten enthielt. Dafür sprechen die wenig scharfen Schmelzpunkte und die Erfahrung, daß einmal ein Präparat des zweiten Stoffes (Analyse 2) um 10° höher schmolz.

Die Methyl-äthyl-diacetyl-Verbindung löste sich sehr leicht in Methylalkohol, Aceton, Essigester, Chloroform, Benzol; leicht in Wasser, Äthylalkohol; etwas weniger in Äther. Wurde bei der Darstellung die heftige Einwirkung des Diazoäthans durch Kühlung und dadurch gemildert, daß der Methyl-diacetyl-spirostoff in ätherischer Lösung verwendet wurde, so entstand vorwiegend die Methyl-äthyl-diacetylverbindung; so aus 0,3 g in Ausbeute von 0,2 g.

Verseifung des Methyl-äthyl-diacetyl-spirostoffes. Eine völlige Abspaltung der an 1 und 9 festsitzenden Acetyle war nur schwer zu erreichen. Teilweise gelang sie bei mehrfachem Abrauchen einer Probe mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbade. Der Rückstand gab aus Wasser flache Prismen mit rhombisch oder sechsseitig umgrenzten Großflächen. Schmelzpunkt zwischen 105 und 115°. Stickstoffbestimmungen verschiedener Präparate ergeben die Werte 22,0, 22,5, 23,7. Da die Diacetylverbindung 18,1% N, das erwartete 3-Methyl-7-äthyl-spirodihydantoin, aber 24,8% N enthält, ergibt sich, daß das bei 115° schmelzende Präparat mit 23,7% N am weitesten verseift, aber noch nicht rein ist. Längeres Kochen mit konz. Salzsäure wird wohl zum Ziele führen. Bemerkenswert ist der feste Sitz der Acetyle.

III. Amidabbau der acetylierten 3-Methyl-spirodihydantoine

3-Methyl-1-acetyl-allantoin-5-carbonsäureamid

0,5 g 3-Methyl-1-acetyl-spirodihydantoin lösten sich in 20 ccm alkoholischer Ammoniaklösung unter Wärmeabgabe.

Aus der Lösung krystallisierte 0,3 g Rohprodukt. Umkrystallisiert wurde aus Wasser. Täfelchen von fast quadratischem Umrisse. Schmp. 220° (k. Th.) unter Aufschäumen; manchmal einige Grade niedriger. Der gleiche Stoff entstand aus 0,5 g Spirostoff und 5 ccm verdünnter, wässeriger Ammoniaklösung. Ausbeute 0,35 g. Bei Verwendung von konz. wässeriger Ammoniaklösung war die Ausbeute schlecht. Auch mit Ammoniumcarbonatlösung war der Stoff zu erhalten, wobei Kohlendioxyd entwich. Alle Präparate enthielten 1 Mol. Krystallwasser.

4,731, 4,869 mg Subst.: 6,050, 6,200 mg CO_2, 2,070 (Schoeller) 2,140 mg H_2O. — 2,992, 2,118, 2,930 mg Subst.: 0,672 (24,5°, 749 mm) (Schoeller), 0,465 (21,5°, 753 mm) (Schoeller), 0,630 (15°, 741 mm) ccm N.

$C_8H_{11}O_5N_5.H_2O$	Ber. C 34,9	H 4,7	N 25,5	
	Gef. „ 34,9, 34,7	„ 4,9, 4,9	„ 25,4, 25,2, 24,8	

Löslich in Wasser; wenig in Essigester; kaum in Aceton, Chloroform, Benzol, Äther. Mit verd. Natronlauge wurde Ammoniak langsam abgespalten. Kurzes Erhitzen mit verd. Ammoniaklösung veränderte den Stoff nicht. Er ist nicht sauer, wie sich beim Versuche, ihn mit n/20-Natronlauge zu titrieren, ergab. Das Krystallwasser ließ sich durch Erhitzen nicht ganz entfernen. Bei 160° und 12 mm Druck entwich in 2 Stunden nur 1,5%; bei 185° betrug in gleicher Zeit die Gewichtsabnahme aber schon 11,1%, und bei 200° unter starker, sichtbarer Zersetzung 32,4%, während sich für 1 Mol. H_2O 6,55% berechnen.

Das krystallwasserfreie 3-Methyl-1-acetyl-allantoin-carbonsäureamid entstand beim Umkrystallisieren des Hydrats aus Methylalkohol, in dem die Löslichkeit gering ist. Täfelchen von 6-seitigem Umrisse. Schmp. 240—245° (k. Th.) unter Aufschäumen und Bräunung.

4,660 mg Subst.: 6,380 mg CO_2, 1,670 mg H_2O. — 2,717 mg Subst.: 0,619 ccm N (17°, 751,5 mm).

$C_8H_{11}O_5N_5$	Ber. C 37,3	H 4,3	N 27,2
	Gef. „ 37,3	„ 4,0	„ 26,5

Umkrystallisieren aus Wasser lieferte das vorher beschriebene Hydrat zurück. Diazomethan wirkte nicht ein, auch nicht nach Zusatz von etwas Wasser oder Methylalkohol; ebensowenig auf das Monohydrat. Methoxyl war nicht vorhanden.

Die Darstellung aus dem oben beschriebenen 3-Methyl-1-acetyl-allantoin-carbonsäure-methylester gelingt glatt mit verdünnter Ammoniaklösung. Unter mäßiger Wärmeabgabe entsteht eine Lösung, aus der unser Hydrat auskrystallisiert. Wird länger erhitzt, so erfolgt Abbau zu 3-Methyl-1-acetyl-allantoin, das als solches auskrystallisiert. Alkoholische Ammoniaklösung wirkte bei Zimmertemperatur nicht ein; beim Erwärmen entstand, soweit das mikroskopische Bild erkennen ließ, ein Gemisch von 3-Methyl-1-acetyl-allantoin und unserem Säureamid.

Versuche, das Acetyl zu entfernen, führten nicht zum Ziel. Aus verdünnter Salzsäure ließ sich das Amid unverändert umkrystallisieren. Konz. Salzsäure löste bei Zimmertemperatur nicht. Beim Abrauchen auf dem Wasserbade blieb im wesentlichen Ammoniumchlorid; ebenso zersetzte konz. Jodwasserstofflösung weitestgehend. Als eine heiß bereitete, starke, wässerige Lösung mit gleichviel konz. Salzsäure im Vakuumexsiccator eingedampft wurde, blieb ein Gemisch von 3-Methyl-allantoin und 3-Methyl-spirodihydantoin, das durch Ringschluß entstanden war. Beide Stoffe wurden nicht getrennt, sondern nur durch die Krystallform und die Schmelzerscheinungen wahrscheinlich gemacht.

Die gleichen Schwierigkeiten in der Acetylabspaltung zeigten sich bei dem 1,8-Dimethyl-6-acetyl-allantoin, vgl. die folgende Abhandlung; und auch bei dem oben beschriebenen 3-Methyl-1-acetyl-allantoin-carbonsäure-methylester.

3-Methyl-1,6-diacetyl-allantoin-carbonsäure-amid

3-Methyl-1,9-diacetyl-spirodihydantoin verhält sich gegen Ammoniak ebenso wie die Mono-acetyl-Verbindung. Beim Eindunsten seiner bei Zimmertemperatur hergestellten Lösung in alkoholischer Ammoniaklösung blieb ein Sirup, der beim Verreiben mit wenig Wasser flache Prismen mit rhombischem, fast rechteckigem Umrisse gab. Schmelzpunkt 245° (k. Th.) ohne Aufschäumen. Leicht löslich in Wasser.

3,472 mg Subst.: 0,693 ccm N (22°, 749 mm).

$C_{10}H_{13}O_6N_5.H_2O$ Ber. N 22,1 Gef. N 22,8

Diese Angaben sind nur als Vorversuch zu werten.

IV. 3-Methyl-spirodihydantoin

3-Methyl-spirodihydantoin entsteht aus seiner Diacetylverbindung durch Entziehen der zwei Acetyle. Das klingt

einfach. Die Durchführung der Umsetzung und zumal die Erkennung des Produktes hat beträchtliche Schwierigkeiten bereitet, zumal mit kleinen Mengen gearbeitet werden mußte. Eine geringere Schwierigkeit bestand darin, daß das Produkt bei der bekannten Kupferdrahtprobe Chlor erkennen ließ, das anscheinend nicht zu entfernen war. Erst die Chlorbestimmung zeigte, daß der Stoff chlorfrei ist. Des weiteren wurde zunächst stets ein Sirup erhalten, der auf keine übliche Weise zur Krystallisation gebracht werden konnte. Erst Verreiben mit etwas Wasser lieferte Krystalle, deren Analyse aber zeigte, daß sie $^1/_2$ Mol. Wasser enthielten. Hieraus und aus den Eigenschaften wurde geschlossen, daß das Anhydrid einer 3-Methyl-allantoin-carbonsäure vorläge, das aber die Neigung besitzt, bei verschiedenen Umsetzungen 1 Mol. Wasser abzugeben und dann, wie 2 Mol. 3-Methyl-spirodihydantoin zu wirken. Schließlich wurde erkannt, daß der Stoff einfach das Halbhydrat des 3-Methyl-spirodihydantoins ist. Das ist allerdings auffällig, da noch kein mit Wasser krystallisierendes Spirodihydantoin bekannt ist. Auffällig ist des weiteren die große Neigung des 3-Methyl-1-acetyl-spirodihydantoins zum System der Allantoin-5-carbonsäure aufzuspalten. Diese Unbeständigkeit ist der Grund, weshalb der Stoff nicht früher gefaßt wurde. Sie scheint eine Eigentümlichkeit wenig und vorwiegend einseitig substituierter Spirodihydantoine zu sein. So erklären sich wohl auch die Mißerfolge bei verschiedenen Versuchen, 1,3-Dimethyl-spirodihydantoin zu gewinnen.

3-Methyl-spirodihydantoin-halbhydrat

1 g 3-Methyl-1,9-diacetyl-spirodihydantoin wurde in einer Krystallisierschale 4 mal mit je 10—15 ccm konz. Salzsäure auf dem Wasserbade abgeraucht. Der Rückstand löste sich bei der letzten Zugabe von Salzsäure restlos. Die glasige Masse gab beim Verreiben mit wenig Wasser Krystalle. Ausbeute unter Aufarbeiten des Filtrates 0,6 g. Krystalle wurden nur mit Wasser erhalten, nicht durch Verreiben mit Äthyl- oder Methylalkohol, Essigester, Aceton usw. Das gleiche Produkt wurde in gleicher Ausbeute auch erhalten, als das Abrauchen bei 45° vorgenommen wurde oder als 1 g mit 25 ccm etwa 40 prozent. alkoholischer Salzsäure 1 Stunde unter

Rückfluß gekocht, die Lösung dann auf dem Wasserbade eingedampft, und der Rückstand, wie beschrieben, mit wenig Wasser verrieben wurde. Wir benutzten meist die erste Vorschrift.

Bei mehrfachem Umkrystallisieren aus wenig Wasser stieg der Schmelzpunkt von etwa 145—150° auf 155° (k. Th.) unter Aufschäumen, und zwar unter Wasserabgabe, aber ohne Abgabe von Kohlendioxyd. Die Schmelze erstarrte beim Herabgehen der Temperatur im Röhrchen alsbald zu einer weißen Masse, die bei 180—190° wieder schmolz. Jedenfalls bildete sich dabei das wasserfreie 3-Methyl-spirodihydantoin, dessen Schmelzpunkt durch Reste von Wasser herabgedrückt erschien. Rechteckige, manchmal gestreckte Täfelchen.

Langsam aber reichlich löslich in kaltem, schnell in heißem Wasser; leicht in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton; kaum oder nicht in Äther, Essigester, Chloroform, Benzol.

0,1007 g, 4,709, 4,960 mg Subst.: 0,1266 g, 6,010 mg, 6,310 mg CO_2, 0,0352 g, 1,440, 1,580 mg H_2O. — 2,577, 2,830, 3,548, 2,754 mg Subst.: 0,618 (16°, 739,5 mm), 0,674 (16°, 746 mm), 0,864 (19°, 740 mm), 0,655 (16°, 741,5) ccm N.

$C_6H_6O_4N_4 . {}^1/_2 H_2O$

Ber.	C 34,8	H 3,4	N 27,1
Gef.	„ 34,3, 34,8, 34,7	„ 3,9, 3,4, 3,6	„ 27,6, 27,7, 27,6, 27,4

Eine zuverlässige Krystallwasserbestimmung war durch Erhitzen nicht möglich, da das Wasser schwer abgegeben wird, und bei höherer Temperatur Zersetzung beginnt.

5,571 mg verloren bei 12 mm Druck in 1 Stde. bei 115° 0,3 % (0,017 mg)
in 2 Stdn. bei 125° 1 % (0,057 mg)
5,921 mg verloren bei 12 mm Druck in 1 Stde. bei 140° 3,78 % (0,224 mg)
nach einer weiteren Stunde bei 160° 4,75 % (0,281 mg)
Ber. für ${}^1/_2 H_2O$: 4,35 % H_2O

Das bei 160° entwässerte Produkt wies den Zersp. 205° auf, war also im wesentlichen wasserfreies 3-Methyl-spirodihydantoin.

Das gleiche 3-Methyl-spirodihydantoin-Halbhydrat wurde aus der Diacetyl-Verbindung auch durch Verseifen mit Ammoniak bei Zimmertemperatur erhalten. Eine Lösung von 2 g in 5 ccm konz. Ammoniaklösung wurde im Vakuumexsiccator eingedunstet. Der bleibende, schmierige Rückstand wurde beim

Verreiben mit organischen Lösungsmitteln nicht fest. Erst auf Zusatz von wenig Wasser kamen langsam Krystalle. 0,5 g. Rechteckige, öfter gestreckte Täfelchen. Schmp. 155° (k. Th.) unter Aufschäumen; die beim Abkühlen erstarrte Probe schmolz dann wesentlich höher. Bei einer Schmelzpunktsbestimmung im geschlossenen Röhrchen blieb der Zersetzungspunkt bei einer zweiten Bestimmung unverändert.

0,1033 g Subst.: 0,1314 g CO_2, 0,0375 g H_2O. — 0,1089, 0,1004 g Subst.: 25,95 (18°, 756 mm), 24,15 (19°, 753 mm) ccm N.

$C_6H_6O_4N_4 \cdot {}^1/_2H_2O$	Ber. C 34,8	H 3,4	N 27,1	
	Gef. „ 34,7	„ 4,1	„ 27,3,	27,3

Die Konstitution des Stoffes ergibt sich aus folgenden Umsetzungen.

1. Methylierung zu Tetramethyl-spirodihydantoin[1]. Die Methylierung durch Diazomethan verlief langsam und war durchaus noch nicht beendet, als alles in Lösung gegangen war. Nach 2 Tagen dampften wir die noch Diazomethan enthaltende ätherische Lösung ein und nahmen den Rückstand mit neuer Diazomethanlösung auf. Nach 4 Tagen wurde wieder eingedampft, und der Rückstand aus Alkohol krystallisiert. Ausbeute fast quantitativ. Schmelz- und Mischschmelzpunkt 228—229° (k. Th.). Eine Äthylierung von 3-Methyl-spirodihydantoin mit Diazoäthan zu 3-Methyl-triäthyl-spirodihydantoin gelang nicht.

2. Acetylierung zu 3-Methyl-1,9-diacetyl-spirodihydantoin. Eine Lösung von 0,4 g in 20 ccm Essigsäureanhydrid wurde 2 Stunden gekocht und dann bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand löste sich in heißem Essigester, schied sich aber nach Wegdunsten des Lösungsmittels wieder ölig ab. Wurde nun mit wenig Alkohol aufgenommen und mit einigen Tropfen Wasser versetzt, so krystallisierten in einigen Tagen 0,3 g. Der Schmelzpunkt stieg beim Umkrystallisieren auf 167—170°; ebenso schmolz ein Gemisch mit einem Vergleichspräparate.

---

[1]) Bei dieser Gelegenheit wurde der schon von Fr. Max angestellte Versuch [B. 53, 2341 (1920)], 9-Methyl-harnsäureglykol mit Diazomethan zu methylieren, wiederholt. Auch als zur Unterstützung der Einwirkung 1 Tropfen Wasser zugesetzt wurde, konnte zwar eine Lösung aber kein festes Umsetzungsprodukt erhalten werden.

3. Abbau zu 3-Methyl-allantoin. Eine Lösung von 0,5 g in 20 ccm Wasser wurde mit 2,5 g basischer Bleiacetatlösung 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Dabei fielen 0,65 g Bleicarbonat. Ber. 0,67 g. Das Filtrat wurde durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit und dann bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wurde mit wenig Wasser verrieben und nach Krystallisation abgesogen. Ausbeute 0,25 g 3-Methyl-allantoin; ber. 0,43 g. Schmelzpunkt und Mischschmp. 222° (k. Th.) unter Aufschäumen und Gelbfärbung.

4. Natriumsalz. Eine mit Natronlauge genau neutralisierte Lösung von 3-Methyl-spirodihydantoin-Halbhydrat (vgl. Nr. 6) wurde auf dem Wasserbade bei Unterdruck eingedampft. Die hinterbleibenden 6-seitigen Blättchen wurden mit wenig Wasser aufs Filter gebracht. Schmelzpunkt etwa 180—185° (k. Th.) unter Aufschäumen. Der Stoff veranlaßte ätherische Diazomethanlösung zur Zersetzung, ohne selbst Methyl aufzunehmen.

Eine Probe wurde mit konz. Salzsäure abgeraucht, wobei nur wenig Kohlendioxyd entwich; der alkoholische Auszug wurde eingedampft, und der Rückstand mit Wasser befeuchtet. Es schied sich 3-Methyl-spirodihydantoin-Halbhydrat ab; Schmp. 155° (k. Th.) unter Aufschäumen. Das spricht dafür, daß im Natriumsalze das Spirodihydantoin-System noch vorliegt; ein methyl-allantoin-carbonsaures Salz hätte 3-Methyl-allantoin oder ein Gemisch von ihm mit etwas Spirostoff geliefert.

5. Methylierung über das Silbersalz. Eine wässerige Lösung des Natriumsalzes gab mit Silbernitrat eine käsige, weiße Fällung, die bei etwa 265° u. Zers. schmolz und sich am Lichte schwärzte. Der Silbergehalt war wesentlich höher als einem Mono-silbersalze entsprach; wohl durch Komplexsalzbildung mit Silbernitrat.

Eine Probe dieses Silbersalzes wurde 2 Tage mit Methyljodid geschüttelt. Nach Abdampfen seines Überschusses wurde mit Wasser aufgenommen und durch ein Buwafilter filtriert. Der Abdampfungsrückstand des Filtrates wurde mit Methylalkohol (l. l.) aufgenommen, die Lösung filtriert und erneut eingedampft. Nun kamen aus Wasser verwachsene, feine,

rechtwinklig abgeschnittene Prismen, die bei etwa 265° unter Aufschäumen und Bräunung schmolzen. Dies Rohprodukt lieferte beim Abrauchen mit konz. Salzsäure ein fast reines 3,7-Dimethyl-spirodihydantoin. Schmelz- und Mischschmelzpunkt 297° (k. Th.). Aufschäumen und Bräunung, die wir dabei beobachteten, und die dem reinen Präparate nicht zukommen, erklären wir uns dadurch, daß unser Präparat noch nicht völlig rein war. Methylierung mit Diazomethan lieferte glatt Tetramethyl-spirodihydantoin.

3,275 mg Subst.: 4,714 mg CO_2, 1,311 mg H_2O. — 1,818 mg Subst.: 0,405 ccm N (17°, 753 mm).

$C_7H_8O_4N_4$	Ber. C 39,6	H 3,8	N 26,4
	Gef. „ 39,3	„ 4,5	„ 26,0

6. Titration. Unser Stoff ließ sich mit Natronlauge gegen Phenolphthalein als einbasische Säure titrieren.

0,0616 g Subst. verbrauchten 5,73 ccm n/20-NaOH; ber. 5,95
0,0528 g „ „ 5,13 ccm „ ; ber. 5,10

Über die Titrierbarkeit von Spirodihydantoinen

Die eben beschriebene glatte Titrierbarkeit von 3-Methyl-spirodihydantoin als einbasische Säure überraschte und weckte neue Zweifel, ob der Stoff richtig erkannt sei. Auch entstand die Frage, ob bei der Titration der an 7 stehende Wasserstoff gefaßt wird, oder ob eine Aufspaltung erfolgt, und 3-Methyl-allantoin-carbonsäure abgesättigt wird. Zum Entscheid unterwarfen wir die schon bekannten Spirodihydantoine in gleicher Weise einer Titration mit n/20-Natronlauge und Phenolphthalein als Indicator. Bei ihnen war sicher, daß unter den milden Bedingungen der Neutralisation keine Aufspaltung eintritt, wofür auch die Erfahrungen bei Methylierung von Spirodihydantoin über das Silbersalz zu 3,7-Dimethyl-spirodihydantoin[1]) und die im Vorstehenden unter 5. angeführten Erfahrungen sprechen. In der Tat hängt, wie sich nunmehr ergab, die Acidität der Spirodihydantoine von ihren Wasserstoffen in 3 und 7 ab: sie sind zweibasisch, wenn beide vorhanden sind; einbasisch, wenn nur eines frei ist; wenn beide Stellen 3 und 7 besetzt sind, wird kaum Lauge

[1]) H. Biltz, M. Heyn u. M. Bergius, Ann. Chem. **413**, 81 (1916).

verbraucht. Zumeist waren die Ergebnisse der Titrationen recht scharf.

	Substanz	Verbrauch	Berechnet
Zweibasisch wirkten:			
1,9-Dimethyl-spirodihydantoin . .	0,0606	11,75 ccm	11,43 ccm
1,9-Diacetyl-spirodihydantoin . .	0,0715	10,6 „	10,6 „
Spirodihydantoin	0,0613	10,0 „	13,3 „
Einbasisch wirkten:			
1,7-Dimethyl-spirodihydantoin . .	0,0628	6,25 „	5,92 „
	0,0650	6,11 „	6,13 „
1,3,9-Trimethyl-spirodihydantoin .	0,0612	6,38 „	5,42 „
Keine wesentliche Acidität zeigten:			
3,7-Dimethyl-spirodihydantoin . .	0,0612	1,05 „	0,0 „
1,3,7-Trimethyl-spirodihydantoin .	0,0659	0,80 „	0,0 „

3-Methyl-spirodihydantoin

Die bei der Gewinnung des Halbhydrats entstehende glasige Masse, die durch Verreiben mit Lösungsmitteln nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, besteht aus 3-Methyl-spirodihydantoin. Einmal wurde sie fest, als ihre Lösung in Eisessig im Vakuumexsiccator eindunstete. Sicherer und bequemer erhält man sie beim langsamen Verdunsten einer starken Lösung vom Halbhydrat in entwässertem Alkohol an der Luft bis fast zur völligen Entfernung des Lösungsmittels. Faserige Krystallmasse. Sintern von etwa 200° ab. Schmp. 210° (k. Th.) unter Bläschenbildung.

3,997, 3,671 mg Subst.: 5,345, 4,897 mg CO_2, 1,098, 1,073 mg H_2O. — 3,823 mg Subst.: 0,899 ccm N (16°, 752,5 mm).

$C_6H_6O_4N_4$	Ber. C 36,4	H 3,0	N 28,3
	Gef. „ 36,5, 36,4	„ 3,1, 3,3	„ 27,5

Beim Umkrystallisieren aus Wasser erhält man das Halbhydrat zurück.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität zu Breslau

5. Über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Harnsäureglykole und ihre Äther, III

(3,9-Dimethyl-harnsäure)

Von **Heinrich Biltz** und **Lotte Loewe**

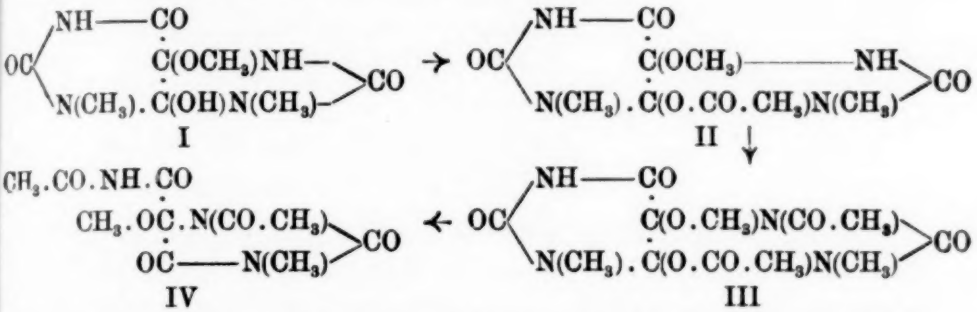
(Eingegangen am 23. Juli 1934)

Acetylderivate wurden in der Reihe der 3,9-Dimethyl-harnsäure besonders reichlich erhalten. Voll- und Halbäther ihres Glykols sind ausreichend beständig, so daß sich durch kochendes Essigsäureanhydrid Acetyle ohne Veränderung des Systems einführen ließen. Auch beim Glykole ist das bei Zimmertemperatur möglich; bei erhöhter Temperatur erfolgt hier aber Austausch-Umlagerung zum Spirodihydantoin-Systeme.

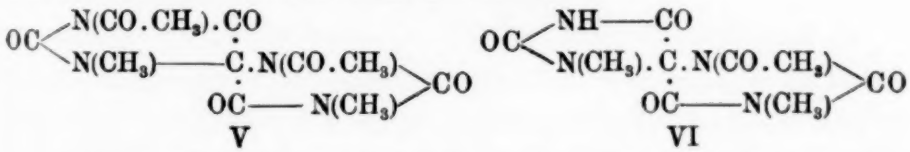
Am einfachsten liegen die Verhältnisse beim 3,9-Dimethyl-harnsäureglykol-methylvolläther. Bei ihm steht für den Eintritt von Acetyl nur die Stelle 7 frei; und in sie läßt sich, wenn auch schwer, ein Acetyl durch mehrstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid einführen.

Beim Halbäther (Formel I) ist die Zahl von Umsetzungsmöglichkeiten größer. Da die einzelnen Umsetzungen sich überdecken, ist die Trennung der Produkte schwer. Im Versuchsteile dieser Abhandlung ist gezeigt, wie sich diese Schwierigkeit in einem für die Untersuchung ausreichendem Maße beheben läßt. Bei kürzerer Kochdauer tritt nur ein Acetyl in das an 4 stehende Hydroxyl (Formel II). Ihm schließt sich bei längerer Kochdauer ein zweites Acetyl an, das seinen Platz an 7 findet (Formel III). Auch hier erfolgt die Acetylierung am Stickstoff schwerer als am Sauerstoff. Bei noch längerer Kochdauer findet ein Abbau des Sechsringes statt:

Methoxyl und Acetyl bleiben im Fünfringe, und an das in 1 frei werdende NH tritt ein neues Acetyl (Formel IV). Vergleichbare Abbauten zu Hydantoin-5-carbonsäureamiden sind reichlich bekannt, vgl. in der zweiten der vorstehenden Abhandlungen die Acetylierung von 3,7-Dimethyl-harnsäureglykolhalbäthern und die Zusammenstellung von H. Biltz und F. Lachmann.[1]) Durch Verseifung ließen sich beide Acetyle entfernen, wobei das bekannte 3-Methyl-5-methoxyl-hydantoylamid erhalten wurde.



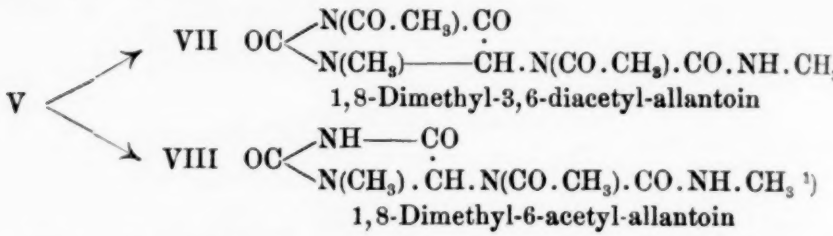
Im 3,9-Dimethyl-harnsäureglykole ließen sich beide Hydroxyle mit Essigsäure verestern, wenn Essigsäureanhydrid bei Zimmertemperatur in Gegenwart von einigen Tropfen Schwefelsäure zur Einwirkung gebracht wird. Siedendes Essigsäureanhydrid veranlaßt aber stets Umlagerung zum Spirodihydantoinsysteme; sie beginnt schon bei kurzer Kochdauer. Als Produkt der Acetylierung wird 1,7-Dimethyl-3,9-diacetyl-spirodihydantoin (Formel V) erhalten, das sich zum bekannten 1,7-Dimethyl-spirodihydantoin verseifen oder aus ihm durch Acetylierung gewinnen ließ.



Sehr bemerkenswert ist die Empfindlichkeit des 1,7-Dimethyl-3,9-diacetyl-spirodihydantoins gegen kochendes Wasser. Zwei Umsetzungen erfolgen gleichzeitig. Die eine besteht einfach darin, daß das an der aziden Stelle 3 befindliche Acetyl durch Verseifung abgespalten wird, so daß 1,7-Dimethyl-9-acetyl-spirodihydantoin (Formel VI)

[1]) H. Biltz u. F. Lachmann, dies. Journ. [2] **113**, 310 (1926).

entsteht. Dieser Reaktionsverlauf wird begünstigt durch Zusatz von Essigsäure, die — wie auch sonst Säuren — das Spirodihydantoinsystem vor Abbau schützt. Eigenartig ist aber die zweite Umsetzung, die vorwiegend in reinem Wasser erfolgt und durch starke Verdünnung etwas begünstigt wird. Sie besteht in einer Öffnung des einen Ringsystems an der Stelle 6,7 und Abbau zu einem Gemische von Mono- und Diacetyl-dimethyl-allantoin.



Diese Aufspaltung entspricht völlig der Aufspaltung von dem acetylfreien 1,7-Dimethyl-spirodihydantoin zu 1,8-Dimethyl-allantoin[2]). Hier wie dort öffnet sich ein Ring zwischen CO und $N.CH_3$, während in anderen Fällen, in denen für die Ringöffnung ebenfalls die Wahl zwischen $CO/N.CH_3$ und CO/NH freisteht, der Ring neben NH aufgeht. So bei 3-Methyl-spirodihydantoin und bei 1,3,9-Trimethyl-spirodihydantoin, die in 3-Methyl-allantoin und in 1,3,6-Trimethyl-allantoin übergehen. Ein Grund für das abweichende Verhalten des 1,7-Dimethyl-spirodihydantoins und seiner Diacetylverbindung ist nicht zu erkennen. Auf diesen „Allantoin-Abbau" wird in der folgenden Abhandlung zurückgekommen.

Über die Beständigkeit der Spirodihydantoine

Das System der Spirodihydantoine ist recht fest, zumal gegen Säuren. Tetramethyl-spirodihydantoin läßt sich ohne Zersetzung destillieren; Spirodihydantoin wird durch heiße konz. Salpetersäure nicht verändert[3]). Mehrere Spirodihydantoine entstehen bei der Einwirkung von Chlor auf Harnsäuren in Eisessig oder aus Harnsäureglykolen mit konz.

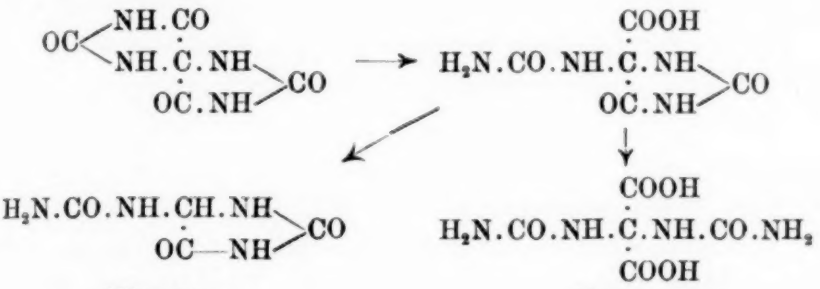
[1]) Über die Möglichkeit einer anderen Formulierung vgl. die folgende Abhandlung.

[2]) H. Biltz u. Fr. Max, Ber. **54**, 2472 (1921).

[3]) H. Biltz u. M. Heyn, Ann. Chem. **413**, 38 (1916).

Schwefelsäure. Dem schließt sich in der vorhergehenden Abhandlung der Zusammenschluß von 3-Methyl-1-acetyl-allantoin-5-carbonsäureester mit konz. Salzsäure zu 3-Methyl-spirodihydantoin an und die Verseifung von 1-Acetyl-3-methyl-spirodihydantoin zu 3-Methyl-spirodihydantoin.

Empfindlich sind die Spirodihydantoine gegen Laugen. Ein Ring spaltet hydrolytisch auf, und Allantoine entstehen. Beim Spirodihydantoine selbst gelang es, auch den zweiten Ring zu öffnen, wobei ohne Verlust von Kohlenstoff Uroxansäure gefaßt wurde.



Allantoin Uroxansäure

Dabei erwiesen sich manche Spirodihydantoine als recht widerstandsfähig, Spirodihydantoin selbst kann in verdünnter Natronlauge gelöst und durch baldiges Ansäuern größtenteils wieder gefällt werden. Meist wurde zur Aufspaltung basisches Bleiacetat oder Bariumhydroxyd bei Wasserbadtemperatur verwendet, die nach der Umsetzung leicht entfernt werden können, was die Aufarbeitung erleichtert. Neu ist in dieser und der vorhergehenden Arbeit, daß gelegentlich auch heißes Wasser ausreicht. Ammoniak öffnet bei Zimmertemperatur den einen Ring des 3-Methyl-1-acetyl-spirodihydantoins, Methylalkohol bei Siedehitze, wobei ohne Verlust von Kohlenstoff Abkömmlinge der interessanten Allantoin-5-carbonsäure entstehen.

Soweit die Erfahrungen dieser und der vorhergehenden Abhandlungen lehren, erleichtert Acetyl den Abbau durch Wasser. Dabei ist aber sehr bemerkenswert, daß das Acetyl durchaus nicht an der aufspaltenden Stelle, sondern ihr fern stehen kann: 1-Acetyl-3-methyl-spirodihydantoin spaltet im nicht-substituierten Ringe auf, 1,7-Dimethyl-3,9-diacetyl-spirodihydantoin neben NCH_3. Es gelang nicht, den

Grund für diesen Einfluß eines fernerstehenden Acetyls zu erkennen. Selbst wenn man es im erstgenannten Beispiele im nicht-methylierten Ringe annehmen wollte, kann es dort — wegen der Beziehung zur 3-Methyl-diacetyl-Verbindung — nur an 9 stehen, sicher nicht an der aufspaltenden Stelle 7. Im zweitgenannten Beispiele ist auffällig, daß bei Entfernung des an 3 stehenden Acetyls die leichte Aufspaltbarkeit durch Wasser fortfällt, obwohl der aufzuspaltende Ring selbst dadurch keine Änderung erfährt. In der dritten Abhandlung dieser Reihe war schon gezeigt worden, daß auch 1,9-Dimethyl-diacetyl-spirodihydantoin durch heißes Wasser zersetzt wird.

Unsere Erfahrungen machen weitere Versuche wünschenswert: Es wird sicher gelingen, auch andere Spirodihydantoine und ihre Acetylderivate unter geeigneten Bedingungen mit Ammoniak oder Alkoholen zu Allantoin-carbonsäureamiden, bzw. den entsprechenden Estern aufzuspalten; hydrolytische Aufspaltungen werden vielleicht zu neuen acetylierten Allantoinen führen, deren Formeln durch die Erweiterung des Versuchsmaterials gestützt würden.

Beschreibung der Versuche

Acetylierung des 3,9-Dimethyl-harnsäureglykol-dimethyläthers

Der Dimethyläther des 3,9-Dimethyl-harnsäureglykols[1]) nimmt nur schwer ein Acetyl auf. Er läßt sich aus Essigsäureanhydrid unverändert umkrystallisieren. Auch nach zweistündigem Kochen der Lösung war die Hälfte unverändert; aus der Essigester-mutterlauge kamen 10% Acetylverbindung. Erst eine weitere Verlängerung der Kochdauer führte zu besserer Ausbeute.

3,9-Dimethyl-7-acetyl-harnsäureglykol-dimethyläther

Eine Lösung von 2 g des Dimethyläthers in 40 ccm Essigsäureanhydrid wurde 5—6 Stunden gekocht, dann bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft, und der Rückstand mit etwas Essigester abgeraucht. Die zurückbleibende amorphe Masse wurde aus 15 ccm Essigester krystallisiert. Es kamen 0,7—0,8 g gut ausgebildete rhombische Blättchen. Sintern von 210° ab; Schmp. 223° (k. Th.) ohne Zers.

[1]) H. Biltz u. H. Krzikalla, Ann. Chem. 423, 265 (1921).

0,1220 g Subst.: 0,1995 g CO_2, 0,0711 g H_2O. — 0,1478 g Subst.: 24,55 ccm N (19°, 744 mm).

$C_{11}H_{16}O_6N_4$	Ber. C 44,0	H 5,4	N 18,7
	Gef. „ 44,6	„ 6,5	„ 18,6

Löslich in und umkrystallisierbar aus Wasser, Methylalkohol und auch — ohne Verseifung — aus ammoniakalischem Äthylalkohol. Hieraus folgt, daß das Acetyl sehr fest sitzt, wie das bei einem am N sitzenden Acetyl öfter beobachtet wurde. Seine Abspaltung ließ sich erst durch Erwärmen mit verd. wäßriger Ammoniaklösung erreichen.

Unter Berücksichtigung der Erfahrung, daß von den Stickstoffatomen der Harnsäure nur das in Stellung 7 Acetyl aufzunehmen imstande ist[1]), ferner, daß der Volläther des 3-7-Dimethyl-harnsäureglykols sich nicht acetylieren läßt, ist zu schließen, daß im vorliegenden Falle das Acetyl nach 7 getreten ist, daß also ein 3,9-Dimethyl-7-acetyl-harnsäureglykol-dimethyläther vorliegt. Außer 7 käme nur noch die Stelle 1 in Betracht, die aber nach allen vorliegenden Erfahrungen nicht imstande ist, Acetyl aufzunehmen.

Acetylierung des 3,9-Dimethyl-harnsäureglykol-methylhalbäthers (Formel I)

Je nach der Kochdauer bei der Acetylierung entstehen, und zwar in der Reihenfolge steigender Acetylierungszeit: eine Monoacetylverbindung, eine Diacetylverbindung des Halbäthers und das Diacetyl-3-methyl-5-methoxyl-hydantoylamid. Nebenher wurde in geringer Menge ein bei 212° schmelzender Stoff beobachtet, der wohl als Monoacetyl-3-methyl-5-methoxyl-hydantoylamid aufzufassen ist. Die Trennung dieser Acetylderivate war schwierig und glückte nicht immer vollkommen.

Der 3,9-Dimethyl-harnsäureglykol-methylhalbäther wurde nach der Vorschrift Krzikallas[1]) hergestellt. Unsere Präparate schmolzen bei 198—200° (k. Th.) unter Aufschäumen, während damals 204° (k. Th.) fast ohne Zersetzung angegeben war. N ber. 23,0%; gef. 22,6%. Aus Wasser kamen vierseitige Prismen, deren Kanten abgeschrägt waren.

---

[1]) H. Biltz u. H. Pardon, dies. Journ. [2] **134**, 310 (1932).
[2]) H. Biltz u. H. Krzikalla, Ann. Chem. **423**, 270 (1921).

3,9-Dimethyl-4-acetoxyl-5-methoxyl-4,5-dihydroharnsäure (Formel II)

Der Methylhalbäther ließ sich aus Essigsäureanhydrid unverändert umkrystallisieren. Wurde die Lösung $^1/_2$ Stunde gekocht, so wurde in der gleich zu beschreibenden Weise aus 2 g Substanz 0,7 g Ausgangsstoff und etwa 0,5 g rohe Monoacetylverbindung gewonnen. Am besten war die Ausbeute, als eine Lösung von 2 g Methyl-halbäther in 40 ccm Essigsäureanhydrid 1 Stunde gekocht wurde; der beim Eindampfen bei Unterdruck auf dem Wasserbade und durch Abrauchen mit Essigester erhaltene Rückstand gab beim Umkrystallisieren aus Essigester zunächst 0,35 g eines Gemisches, das beim Übergießen mit Chloroform 0,2 g Ausgangsstoff zurückließ. Der Chloroformauszug gab 0,1 g Mono-acetylverbindung. Durch Eindampfen der Essigester-Mutterlauge und Verreiben des Rückstandes mit wenig Essigester wurde eine weitere Menge Monoacetylverbindung erhalten, die durch Umkrystallisieren aus wasserfreiem Alkohol gereinigt wurde. Ausbeute insgesamt 0,35 g. Aus Alkohol kamen Blättchen von 6- oder 8-seitigem Umrisse, aus Wasser beiderseits schräg abgeschnittene Prismen. Schmp. 187—189° (k. Th.) ohne Zers.

4,848 mg Subst.: 7,480 mg CO_2, 2,100 mg H_2O. — 2,584 mg Subst.: 0,439 ccm N (23°, 746 mm).

$C_{10}H_{14}O_6N_4$	Ber. N 41,9	H 4,9	N 19,6
	Gef. „ 42,1	„ 4,85	„ 19,2

Der Stoff löste sich spielend in Chloroform; sehr leicht in heißem Eisessig, wenig in kaltem; leicht in Essigester, Alkohol, Aceton, Benzol; mäßig in Tetrachlorkohlenstoff; kaum in Äther.

Das Acetyl steht zweifellos am Sauerstoff in 4; die sonst noch in Betracht kommende Stellung 7 nimmt Acetyl viel schwerer auf.

Verseifung gelang, als eine Probe etwa 4 Minuten mit alkoholischer Ammoniaklösung gekocht wurde. Der Abdampfungsrückstand gab aus Alkohol die typischen Krystalle des Halbäthers vom Zersetzungspunkte 200° (k. Th.); ebenso verhielt sich ein Gemisch mit einem Vergleichspräparate.

Nach Abtrennung der Monoacetylverbindung wurden aus den verbleibenden Mutterlaugen noch etwa 0,2 g eines Gemisches von Mono-

und Diacetylverbindung und von der Diacetylverbindung des Methyl-methoxyl-hydantoylamids erhalten. Schmp. 155—160°. Durch Krystallisieren konnte daraus als wenigst lösliche Verbindung noch ein wenig Monoacetylverbindung gefaßt werden, und ferner mit Eisessig ein wenig des zuletzt genannten Abbauproduktes. Im übrigen war eine scharfe Trennung der zwei-Halbäther-acetylverbindungen nicht zu erreichen.

Für die Acetylierung des 3,9-Dimethyl-harnsäureglykol-methyl-halbäthers ergibt sich somit, daß zur Gewinnung der Monoacetylverbindung nur so lange erhitzt wird, daß möglichst wenig Halbäther-diacetylverbindung entsteht. Ein Teil Ausgangsmaterial bleibt unverändert, kann aber leicht abgetrennt werden. Für die Gewinnung der Diacetylverbindung ist so lange zu kochen, daß möglichst wenig Monoacetylverbindung bleibt. Bildung von Hydantoylamid muß dabei in Kauf genommen werden.

3,9-Dimethyl-7-acetyl-4-acetoxyl-5-methoxyl-4,5-dihydroharnsäure (Formel III)

Bei $1^1/_2$ stündiger Kochdauer bildet sich mehr Diacetylverbindung; zu ihrer Gewinnung wählt man besser ein 2-stündiges Kochen. Aus der Essigesterlösung des Abdampfrückstandes kam kein Halbäther mehr, wohl aber aus 2 g Halbäther zunächst 0,07 g eines Stoffes, den wir als 7-Acetyl-3-methyl-5-methoxyl-hydantoylamid auffassen. Durch Aufarbeiten des Filtrates wurden langsam 0,5 g Krystalle des in der Überschrift genannten Stoffes erhalten, die bei 145—160° ohne Zersetzung schmolzen. Rechteckige Blättchen. Es liegen Gemische von Diacetyl-halbäther und von Diacetyl-methyl-methoxyl-hydantoylamid vor, die sich durch Verreiben mit wenig kaltem Eisessig und baldiges Absaugen der Lösung trennen ließen. Die Lösung wurde eingedunstet, und der Rückstand aus entwässertem Alkohol krystallisiert. Krystallform wie oben beschrieben. Ausbeute 0,2—0,3 g. Schmp. 145—148° (k. Th.) ohne Zers.

3,390 mg Subst.: 0,516 cmm N (18°, 753 mm).

$C_{12}H_{16}O_7N_4$ Ber. N 17,1 Gef. N 17,6

Der Stoff löste sich sehr leicht in Chloroform, Eisessig, Aceton; leicht in Wasser, Alkohol, Essigester; ziemlich in Benzol; kaum in Äther.

3-Methyl-1,7-diacetyl-5-methoxyl-hydantoylamid (Formel IV)

Zu seiner Gewinnung erhält man eine Lösung von 2 g Methylhalbäther in 40 ccm Essigsäureanhydrid 4 Stunden im Kochen. Aufarbeitung wie üblich. Aus der stark eingedampften Essigesterlösung kamen langsam in einigen Anteilen 0,85 g eines Rohprodukts, das bei etwa 165° schmolz. Durch Aufnehmen in Chloroform, Filtrieren von ein wenig Löserückstand und Eindampfen wurde gereinigt. Dann wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 0,75 g. Bei wiederholtem Umkrystallisieren stieg der Schmp. auf 170—173° (k. Th.) ohne Zers. Aus Alkohol wie aus Wasser kamen Blättchen von rhombischem Umrisse.

4,829 mg Subst.: 7,900 mg CO_2, 2,100 mg H_2O. — 2,125 mg Subst.: 0,299 ccmm N (23°, 746 mm).

$C_{10}H_{13}O_6N_3$	Ber. C 44,3	H 4,8	N 15,5
	Gef. „ 44,6	„ 4,9	„ 15,9

Leicht löslich in Essigester, Benzol; löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig (wenig bei Zimmertemperatur), Aceton, Tetrachlorkohlenstoff; kaum in Äther.

Die Konstitution des Stoffes wurde bewiesen durch Verseifung zum bekannten 3-Methyl-5-methoxyl-hydantoylamid[1]). Sie gelang durch 4 Minuten langes Kochen mit gesättigter alkoholischer Ammoniaklösung und Eindampfen. Schmp. und Mischschmp. 204° (k. Th,) unter Aufschäumen. Mit konz. wäßriger Ammoniaklösung erfolgte schon bei Zimmertemperatur die gleiche Verseifung; aus 0,5 g wurden 0,3 g erhalten. Mit verd. wässeriger Salzsäure konnten die Acetyle nicht abgespalten werden.

7-Acetyl-3-methyl-5-methoxyl-hydantoylamid(?). Bei der Reinigung vom Rohprodukte der eben beschriebenen Diacetylverbindung durch Lösen in Chloroform war eine geringe Menge einer schwer löslichen Verbindung zurückgeblieben. Aus Alkohol krystallisierten Täfelchen von 8-seitigem Umrisse, deren Seitenflächen zur Tafelfläche geneigt waren. Sintern von 205° ab, Schmp. 212° (k. Th.) fast ohne Blasenbildung.

5,067 mg Subst.: 7,800 mg CO_2, 2,160 mg H_2O. — 3,686 mg Subst.: 0,611 ccm N (19°, 752 mm).

$C_8H_{11}O_5N_3$	Ber. C 41,9	H 4,8	N 18,3
	Gef. „ 42,0	„ 4,8	„ 19,1

[1]) H. Biltz u. H. Krzikalla, Ann. Chem. **423**, 272 (1921).

Nicht löslich in Chloroform; löslich in Alkohol. Die vorhandene Menge reichte zur Verseifung nicht aus. Beim Acetylieren von 3-Methyl-5-methoxyl-hydantoylamid wurde dieser Stoff nicht erhalten. Ein Beweis für die angenommene Konstitution fehlt.

Acetylierung des 3,9-Dimethyl-harnsäureglykols

Das 3,9-Dimethyl-harnsäureglykol wurde häufig nach der Krzikallaschen Vorschrift[1]) hergestellt. Etwas bequemer wurde es mit Bromwasser erhalten[2]). Unsere Präparate schmolzen etwas höher als früher angegeben war; nämlich bei 204—205° (k. Th.) unter starkem Aufschäumen und schwacher Rötung.

3,9-Dimethyl-4,5-diacetoxyl-4,5-dihydro-harnsäure

3,9-Dimethyl-harnsäureglykol-diessigsäureester

0,5 g 3,9-Dimethyl-harnsäureglykol lösten sich über Nacht in 10 ccm reinem Essigsäureanhydrid und 2 Tropfen konz. Schwefelsäure. Die Lösung wurde im Vakuumexsiccator über Kalk und konz. Schwefelsäure eingedunstet, der Rückstand mit wenig Alkohol aufgenommen, und die Lösung wieder eingedunstet. Beim Verreiben mit wenig Wasser schieden sich jetzt 0,3 g Krystalle ab, die sich aus wasserfreiem Alkohol umkrystallisieren ließen: spindelförmige Krystalle. Schmp. 158 bis 160° (k. Th.) unter Aufschäumen.

2,758 mg Subst.: 0,425 ccm N (15°, 745 mm).

$C_{11}H_{14}O_7N_4$ Ber. N 17,8 Gef. N 17,9

Löslich in Alkohol, Essigester und — im Gegensatze zum Glykole — auch in Chloroform; nicht in Äther.

1,7-Dimethyl-3,9-diacetyl-spirodihydantoin (Formel V)

Eine Lösung von 1 g 3,9-Dimethyl-harnsäureglykol in 40 ccm Essigsäureanhydrid wurde 2—4 Stunden gekocht, dann bei Unterdruck eingedampft, und der Rückstand aus Essigester krystallisiert. Dreieckige Blättchen, deren Ecken häufig abgeschnitten waren. Ausbeute etwa 0,4 g. Schmelzpunkt 137° (k. Th.) ohne Zers. Die Versuchsdauer konnte, wie einige Versuche lehrten, herabgesetzt werden, so auf 30, manchmal sogar auf 10 Minuten. Da aber dabei leicht Gemische erhalten werden, ist die obige, längere Kochdauer

[1]) H. Biltz u. H. Krzikalla, Ann. Chem. **423**, 275 (1921).
[2]) H. Biltz u. A. Sauer, Ber. **64**, 765 (1931).

empfohlen. Von Interesse ist, daß die Umlagerung so leicht erfolgt.

0,1045 g Subst.: 0,1712 g CO_2, 0,0314 g H_2O. — 0,1013 g Subst.: 17,0 ccm N (23°, 751 mm).

$C_{11}H_{12}O_6N_4$	Ber. C 44,6	H 4,1	N 18,9
	Gef. „ 44,7	„ 3,4	„ 18,6

Reichlich löslich in Alkohol, Essigester, Eisessig; kaum in Äther; kochendes Wasser setzt um. Aus Alkohol läßt sich der Stoff umkrystallisieren, wenn man längeres Stehen der Krystalle in der Mutterlauge vermeidet.

Die große Neigung des 3,9-Dimethyl-harnsäureglykols, sich zum Systeme des entsprechenden Spiro-dihydantoins umzulagern, wird durch folgenden Versuch belegt: Wurde 0,5 g 3,9-Dimethyl-harnsäureglykol mit 20 ccm Essigsäureanhydrid 2 Stunden auf siedendem Wasserbade erhitzt, wobei zweimal je 2 ccm Acetylchlorid zugegeben wurden, so erfolgte langsam Lösung. Diese wurde bei Unterdruck eingedampft, und der Rückstand aus 10 ccm Essigester umkrystallisiert. Es kamen 0,4 g 1,7-Dimethyl-spirodihydantoin, Schmp. 260–263° (k. Th.). Es war somit schon bei Wasserbadtemperatur die Umlagerung erfolgt, aber noch keine Acetylierung. Auch bei den obigen Versuchen wird die Umlagerung das Primäre gewesen sein.

Diacetylverbindung aus 1,7-Dimethyl-spirodihydantoin. Das Ausgangsmaterial wurde aus 3,9-Dimethylharnsäure nach Krzikalla[1]) hergestellt. Ein Abweichen von der Vorschrift führte zu Mißerfolgen; nach der Chlorierung darf das Lösungsmittel nicht bei Unterdruck weggedampft werden, sondern wie Krzikalla angibt, auf dem Wasserbade in offener Schale. Schmp. 264—265° (k. Th.) ohne Zers.

Die Acetylierung verlief glatt. Eine Lösung von 2 g in 40 ccm Essigsäureanhydrid wurde 2—3 Stunden gekocht, und der bei Unterdruck auf dem Wasserbade erhaltene Abdampfungsrückstand aus Essigester krystallisiert. Ausbeute 2,2 g. Bei Verwendung von 4 g auf 50 ccm Essigsäureanhydrid wurde 3—4 Stunden gekocht. Dreieckige Blättchen, deren Ecken häufig abgestumpft waren. Schmp. 136—137° (k. Th.) ohne Zers. Auf diese Weise ist der Stoff am leichtesten zugänglich.

Verseifung. Eine glatte Abspaltung der zwei Acetyle ließ sich durch heißes Wasser nicht erzielen, weil Nebenreak-

[1]) H. Biltz u. H. Krzikalla, Ann. Chem. 423, 279 (1921).

tion eintrat, wohl aber durch frisch bereitete, alkoholische Ammoniaklösung. 0,4 g lösten sich sofort in 8 ccm; im Vakuumexsiccator wurde eingedampft, und der Rückstand aus Alkohol krystallisiert. Ausbeute 0,2 g 1,7-Dimethyl-spirodihydantoin.

Ein Abbau der Diacetylverbindung zu 1,8-Dimethyl-allantoin war mit bas. Bleiacetatlösung durchzuführen. Gearbeitet wurde nach der von Max[1]) gegebenen Vorschrift. Die Ausbeute war mäßig. Aus 2 g wurden 0,3 g reines 1,8-Dimethyl-allantoin und 0,3 g eines Präparates, das durch seine Monoacetylverbindung verunreinigt war, erhalten. Dieses 1,8-Dimethyl-allantoin ließ sich mit Jodwasserstoff zu 1-Methyl-hydantoin reduzieren.

Abbau des 1,7-Dimethyl-3,9-diacetyl-spirodihydantoins

Heißes Wasser wirkt auf 1,7-Dimethyl-diacetyl-spirodihydantoin in zweierlei Weise. Entweder erfolgt Verseifung eines Acetyls, zweifellos des an 3 stehenden, so daß ein Monoacetyl-spirodihydantoin (Formel VI) entsteht. Oder es tritt CO aus Stellung 6 heraus, und es bleibt ein 1,8-Dimethyl-3,6-diacetyl-allantoin (Formel VII), das seinerseits weiter zum Teil Acetyl verliert.

1,7-Dimethyl-9-acetyl-spirodihydantoin (Formel VI)

In 20 ccm siedendes Wasser wurde 1 g 1,7-Dimethyl-3,9-diacetyl-spirodihydantoin nach und nach eingetragen. Unter starker Kohlendioxyd-Entwicklung erfolgte schnell Lösung. Aus dieser Lösung kamen beim Kühlen mit Eiswasser 0,2 bis 0,3 g 1,7-Dimethyl-9-acetyl-spirodihydantoin als gestreckte Blättchen von sechsseitigem oder auch elliptischem Umriß. Schmp. 232—234° (k. Th.) unter Bläschenbildung. Das Rohprodukt ließ sich ohne Änderung des Schmelzpunktes aus Wasser oder Alkohol umkrystallisieren.

2,372 mg Subst.: 0,439 ccm N (18,5°, 759 mm).

$C_9H_{10}O_5N_4$ Ber. N 22,1 Gef. N 21,7

Der Stoff löste sich außerordentlich leicht und schnell in Aceton, leicht in Wasser, Alkohol, Essigester, kaum in Äther, Chloroform, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff. Alkoholische Ammo-

[1]) H. Biltz u. Fr. Max, Ber. 54, 2473 (1921).

niaklösung löste den Stoff sofort, und zwar unter glatter Verseifung zu 1,7-Dimethyl-spirodihydantoin. Ein Abbau zum Allantoinsysteme erfolgte dabei nicht, auch nicht als Nebenreaktion.

Die Stellung des Acetyls im 1,7-Dimethyl-9-acetyl-spirodihydantoin ist schon früher[1]) bewiesen worden. Und zwar durch Methylierung mit reinem Diazomethan, wobei das 1,3,7-Trimethyl-9-acetyl-spirodihydantoin entstand, das leicht zu dem bekannten 1,3,7-Trimethyl-spirodihydantoin, Schmp. 183° (k.Th.)[2]) verseift werden konnte. Von vornherein war übrigens anzunehmen, daß beim Verseifen der Diacetylverbindung das an der aziden Stelle 3 stehende Acetyl leichter austreten wird, als das an 9 stehende.

Acetylierte 1,8-Dimethyl-allantoine aus der Mutterlauge vom vorigen

Das wässerige Filtrat von 1,7-Dimethyl-9-acetyl-spirodihydantoin wurde im Vakuumexsiccator eingeengt, wobei zunächst meist noch Reste von diesem Stoffe kamen. Beim weiteren Eindunsten des Filtrats kamen 0,4—0,5 g Blättchen, die bei 160—170° schmolzen und sich als ein Gemisch von Mono-acetyl- und Di-acetyl-1,8-dimethyl-allantoin erwiesen.

Versuche, die Umsetzung von 1,7-Dimethyl-3,9-diacetyl-spirodihydantoin und kochendem Wasser entweder in der Richtung einer Verseifung zur Mono-acetyl-spiro-Verbindung oder in Richtung eines Abbaus zu den Allantoinderivaten zu leiten, ergaben folgendes:

Der Allantoinabbau wird zurückgedrängt, wenn statt Wasser 50 prozent. Essigsäure genommen wird. Es entweicht nur wenig Kohlendioxyd, und beim Aufarbeiten wird vorwiegend 1,7-Dimethyl-9-acetyl-spirodihydantoin, z. B. aus 0,4 : 0,2 g, erhalten. Das hängt mit der alten Erfahrung zusammen, daß der Allantoinabbau der Spirodihydantoine vorwiegend in basischer Lösung erfolgt, woraus verständlich wird, daß in sauerer Lösung das Erhalten des Spiro-

[1]) H. Biltz u. L. Loewe, Ber. **64**, 1147 (1931).
[2]) H. Biltz u. L. Loewe, Ber. **64**, 1024 (1931).

dihydantoinsystems begünstigt ist. Als Nebenprodukt wurde meist ein wenig unverändertes Ausgangsmaterial und etwas der acetylierten Allantoine erhalten.

Andererseits wurde der Allantoinabbau um ein Geringes begünstigt, wenn die Konzentration an entstehender Säure durch Verdünnen niedrig gehalten wird. Bei langsamem Eintragen von 1 g Diacetyl-1,7-dimethyl-spirodihydantoin in 300 ccm siedendes Wasser wurde nur wenig 1,7-Dimethyl-9-acetyl-spirodihydantoin und etwa 0,5—0,6 g acetylierte 1,8-Dimethyl-allantoine erhalten.

Das Gemisch von Mono-acetyl- und Diacetyl-1,8-dimethyl-allantoin ließ sich in zweierlei Weise trennen. Entweder dadurch, daß 0,5 g Gemisch mit 20 ccm Chloroform verrieben wurde, wobei die Monoacetylverbindung, die in etwas größerer Menge vorhanden war, ungelöst blieb. Oder mit Alkohol: wenn 0,5 g Gemisch mit 15 ccm entwässertem Alkohol kräftig verrieben, und das Gemisch schnell (innerhalb 1 Minute) abgesogen wurde, blieben etwa 0,3 g fast reine Diacetylverbindung zurück; aus dem Filtrate krystallisierte beim Eindunsten etwa 0,2 g Mono-acetyl-Verbindung. An diese Trennung wird zweckmäßig eine Reinigung mit Chloroform angeschlossen. Dies Verfahren zur Trennung überrascht, weil die reinen Acetylverbindungen in Alkohol etwa gleiche Löslichkeit zeigen.

1,8-Dimethyl-3,6-diacetyl-allantoin (Formel VII)

Das Rohprodukt wurde zur weiteren Reinigung aus Alkohol umkrystallisiert. Einige regelmäßige, meist aber verzerrte, sechseckige Täfelchen. Schmp. 180—185° (k. Th.) unter Aufschäumen, aber ohne Verfärbung.

3,394 mg Subst.: 5,561 mg CO_2, 1,558 mg H_2O. — 2,994 mg Subst.: 0,546 ccm N (16°, 749 mm).

$C_{10}H_{14}O_5N_4$	Ber. C 44,4	H 5,2	N 20,7
	Gef. „ 44,7	„ 5,1	„ 21,2

Sehr leicht löslich in Chloroform; löslich in Äthyl- und Methylalkohol, Wasser; wenig in Essigester, Aceton; kaum in Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff.

Verseifung zu 1,8-Dimethyl-6-acetyl-allantoin. Der Stoff löste sich in gesättigtem, ammoniakalischem Alkohol

bei Zimmertemperatur langsam, beim Erwärmen schneller. Die Lösung wurde bis zur Entfernung des Ammoniaks gekocht. Beim Abkühlen krystallisierte annähernd quantitativ die im folgenden beschriebene Mono-acetylverbindung. Ersichtlich ist das an der aziden Stelle 3 stehende Acetyl hierbei ausgetreten. Auch mit wässeriger konz. Ammoniaklösung gelang die Verseifung.

1,8-Dimethyl-6-acetyl-allantoin (Formel VIII)

Das Rohprodukt wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Täfelchen von rhombischem Umrisse, bei denen die spitzen Winkel häufig abgestumpft waren. Schmp. 197—200° (k. Th.) unter heftigem Aufschäumen und Niedergehen zu einer grünlich-gelben Schmelze.

4,573 mg Subst.: 7,110 mg CO_2, 2,180 mg H_2O. — 2,243, 1,818 mg Subst.: 0,469 (17°, 766 mm), 0,376 (18°, 759 mm) ccm N.

$C_8H_{12}O_4N_4$	Ber. C 42,1	H 5,3	N 24,6	
	Gef. „ 42,4	„ 5,3	„ 24,8, 24,2	

Löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig; weniger in Aceton; wenig in Essigester; kaum in Äther, Chloroform, Benzol. Methylierung mit Diazomethan gelang nicht; das fällt auf, weil die Stelle 3 für Eintritt eines Methyls frei ist.

Die Verseifung des Acetyls bereitete große Schwierigkeiten. Abrauchen mit konz. Salzsäure bei 45° veränderte nicht; ebenso wenig kochende, wässerige konz. Ammoniaklösung. Kurze Einwirkung von Natronlauge oder Abrauchen mit konz. Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbade bauten weitgehend ab. Eine Reduktion mit Jodwasserstoff zu 1-Methyl-hydantoin war nicht durchführbar. Endlich wurde im basischen Bleiacetat ein geeignetes Mittel zur Verseifung gefunden. Eine Lösung von 1 g 1,8-Dimethyl-6-acetyl-allantoin in 20 ccm Wasser wurde mit 6 ccm basischer Bleiacetatlösung (aus 40 g Bleiacetat, 22 g Bleioxyd, 60 ccm Wasser) 2 Stunden auf siedendem Wasserbade erhitzt. Die von einer geringen Menge Bleicarbonat abfiltrierte Lösung wurde mit Schwefelwasserstoff von Blei befreit und auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft. Der zunächst glasige Rückstand krystallisierte aus Alkohol. Ausbeute 0,3 g 1,8-Dimethyl-allantoin, Schmp. 223° (k. Th.) unter Aufschäumen

und Gelbfärbung. Ebenso lag der Schmelzpunkt eines Gemisches mit einem Vergleichspräparate. Beim Aufarbeiten der Mutterlauge kamen noch etwa 0,2 g unveränderte Acetylverbindung.

2,331 mg Subst.: 0,608 ccm N (17°, 754 mm).

$C_6H_{10}O_3N_4$ Ber. N 30,1 Gef. N 30,4

Reduktion zu 1-Methyl-hydantoin. 0,1 g des so erhaltenen 1,8-Dimethyl-allantoins wurde in üblicher Weise mit Jodwasserstoff reduziert. Es wurde 0,02 g 1-Methyl-hydantoin, Schmp. und Mischschmp. 158°, erhalten.

1,8-Dimethyl-allantoin aus 1,7-Dimethyl-spirodihydantoin. Dieser von Max[1]) gefundene Abbau wurde nach seiner Vorschrift mit basischer Bleiacetatlösung 2-mal wiederholt und völlig bestätigt.

[1]) H. Biltz u. Fr. Max, Ber. 54, 2473 (1921).

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität zu Breslau

6. Neue Abbauten von Allantoinen

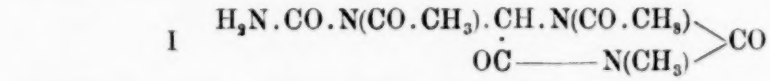
Von **Heinrich Biltz** und **Lotte Loewe**

(Eingegangen am 23. Juli 1934)

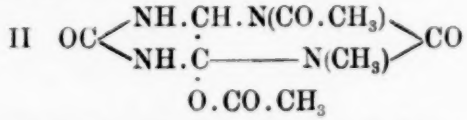
In den zwei vorhergehenden Abhandlungen sind einige acetylierte Allantoine beschrieben, die durch Abbau acetylierter Spirodihydantoine entstanden waren. Diese Ergebnisse veranlaßten Versuche zur Acetylierung von Allantoinen.

3-Methyl-allantoin

Wie schon beschrieben wurde[1]), gelang es, 1-Acetyl-3-methyl-allantoin durch $^1/_2$stündige Einwirkung kochenden Essigsäureanhydrids zu erhalten. Im folgenden ist gezeigt, daß eine Diacetylverbindung gebildet wird, wenn Essigsäureanhydrid bei Zimmertemperatur in Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure zur Einwirkung kommt. Das eine Acetyl steht sicher an 1, das zweite wahrscheinlich an 6 (Formel I).

I 

Dieses Acetyl am Sauerstoff einer 4-Oxy-acetylen-diurein-Formel anzusetzen (Formel II), was natürlich auch in Erwägung gezogen wurde, liegt z. Zt. kein Grund vor.

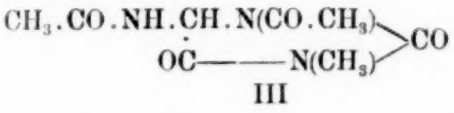
II 

Unter den gleichen Bedingungen liefert Allantoin selbst ebenfalls eine Diacetylverbindung, während es durch kochendes Essigsäureanhydrid nicht verändert wird[2]).

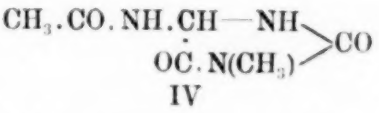
[1]) Abhandlung 4 dieser Reihe, S. 255.

[2]) H. Biltz, Ber. 44, 300, Anm. (1911).

Besonders interessant ist nun, daß 3-Methyl-allantoin bei energischer Einwirkung heißen Essigsäureanhydrids einen Abbau erleidet. Die Atome eines Mols Cyansäure treten von den Stellen 7 und 8 aus, und es entsteht unter Eintritt zweier Acetyle 1-Acetyl-3-methyl-5-acetylamino-hydantoin (Formel III).



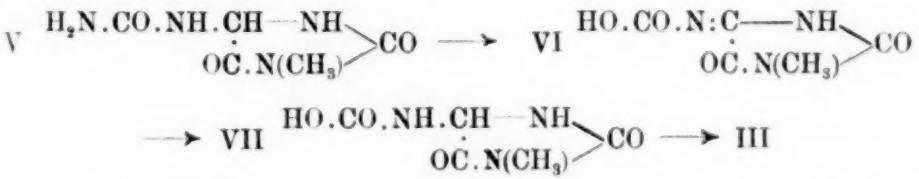
III



IV

Diese Umsetzung war schon nach 2-stündiger Kochdauer nachzuweisen; die Ausbeute stieg nach 4—5 Stunden. Solche Präparate waren aber nie ganz rein. Reinprodukte in besserer Ausbeute wurden erhalten, als 20 Stunden eventuell unter Zusatz von etwas Pyridin gekocht wurde, oder als im Einschlußrohre 5—7 Stunden ohne Pyridin auf 160—170° erhitzt wurde.

Der Stoff ist nicht neu; er wurde schon vor 8 Jahren beschrieben[1]). Damals wurde er aus 3-Methyl-allantoin, (Formel V) über 3-Methyl-oxonsäure (Formel VI) und 3-Methyl-hydroxonsäure (Formel VII) erhalten. Unser neuer Weg vermeidet die Zwischenprodukte und führt vom gleichen Ausgangsmateriale unmittelbar zum Amino-hydantoin-Derivate.



Als Nebenprodukt wurde eine leichtlösliche Verbindung erhalten, die wir als durch Eintritt eines dritten Acetyls entstanden, also als 1-Acetyl-3-methyl-5-diacetylamino-hydantoin, auffassen. Diese Formel wäre durch weitere Versuche zu stützen. Schon Hanisch hatte den gleichen Stoff beobachtet[2]).

Das Diacetyl-5-amino-methyl-hydantoin verlor unter dem Einfluß warmer bas. Bleiacetatlösung 1 Acetyl; im Einklange mit früheren Erfahrungen über dies Entacetylierungsmittel das Acetyl von Stellung 1. Das entstandene 3-Methyl-5-acetylamino-hydantoin (Formel IV) erwies sich als

[1]) H. Biltz u. H. Hanisch, dies. Journ. [2] **112**, 158 (1926).
[2]) H. Biltz u. H. Hanisch, dies. Journ. [2] **112**, 159 (1926).

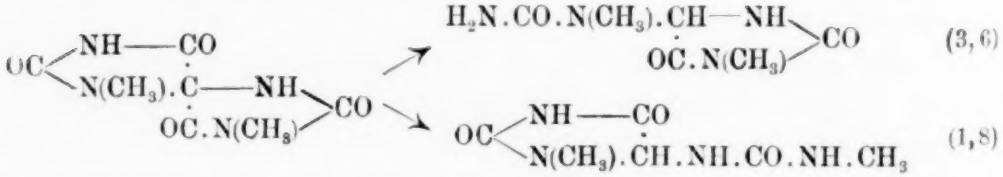
gleich mit einem früher[1]) aus 5-Acetylamino-hydantoin und Diazomethan gewonnenen Präparate, für das schon damals die gleiche Stellung des Acetyls angenommen war.

Der Ring des Diacetyl-3-methylamino-hydantoins öffnete sich mit höchstkonz. wässeriger Ammoniaklösung. Es entstand α-Acetylamino-ω-methyl-hydantoinsäure als Ammoniumsalz. Diese Formel konnte durch Umsetzungen gestützt werden; auch gelang eine Rückverwandlung in Mono-acetyl- und Diacetyl-methyl-amino-hydantoin.

Der im Vorstehenden beschriebene „Amino-hydantoin-Abbau eines Allantoins" hat einen Vorgänger in der Verwandlung des Kaffolins zu Acekaffein, die E. Fischer[2]) auffand, die ihre Erklärung aber erst später fand[3]). Dabei geht 1,3,6-Trimethyl-allantoin in die Mono-acetyl-Verbindung von 1,3-Dimethyl-5-methylamino-hydantoin über. Schon damals war versucht worden, die Umsetzung auf Allantoin selbst auszudehnen; da sich aber Allantoin bei 15-stündiger Einwirkung kochenden Essigsäureanhydrids nicht wesentlich veränderte, wurde von weiteren Versuchen Abstand genommen. Erst jetzt zeigte sich, daß die Umsetzung eine ausgedehntere Bedeutung hat.

1,8-Dimethyl-allantoin

1,8-Dimethyl-allantoin wurde aus 1,7-Dimethyl-spirodihydantoin durch Abbau erhalten[4]). Dabei wurde das isomere 3,6-Dimethyl-allantoin erwartet, weil bei der Aufspaltung von Spirodihydantoinen in anderen Fällen eine Ringöffnung neben NH gegenüber einer Ringöffnung neben $N.CH_3$ bevorzugt ist.



[1]) H. Biltz u. H. Hanisch, dies. Journ. [2] **112**, 147 (1926).
[2]) E. Fischer, Ann. Chem. **215**, 299 (1882).
[3]) H. Biltz, Ber. **44**, 289, 300 (1911).
[4]) H. Biltz u. Fr. Max, Ber. **54**, 2472 (1921).

Über den Grund für diese abnorme Ringöffnung ist nichts auszusagen. Dafür, daß aber in der Tat 1,8-Dimethyl-allantoin entsteht, sind zwei Tatsachen als Beweis anzuführen: nämlich erstens seine Reduktion mit Jodwasserstoff zu 1-Methyl-hydantoin, die wiederholt — zuletzt von uns — bestätigt worden ist. Bei solchen, in zahlreichen anderen Beispielen durchgeführten Reduktionen wird stets der Ring des Allantoins als das entsprechende Hydantoin in guter Ausbeute gefaßt. Und zweitens die Methylierung mit Diazomethan zu einem Trimethyl-allantoin, das mit Jodwasserstoff 1,3-Dimethyl-hydantoin ergibt, also zwei Methyle im Ringe enthält. Da das eine der zwei Trimethylallantoine, das dieser Bedingung genügt, das „Kaffolin“ [1]), seine Methyle in 1,3,6- trägt, kommt für das neue Methylallantoin nur die Formel eines 1,3,8-Trimethyl-allantoins in Betracht, woraus folgt, daß das zugehörige Dimethyl-allantoin die Methyle an 1 und 8 besitzen muß; bei der Methylierung durch Diazomethan tritt das neue Methyl ganz normal an die azide Stelle 3. Diese Diskussion der Formel von 1,8-Dimethylallantoin ist für die folgenden Darlegungen wichtig.

In der vorhergehenden Abhandlung sind zwei Acetylderivate des 1,8-Dimethyl-allantoins beschrieben worden, die beide beim Abbau des 1,7-Dimethyl-3,9-diacetyl-spirodihydantoins neben 1,7-Dimethyl-9-acetyl-spirodihydantoin entstanden. Sie sind als 1,8-Dimethyl-3,6-diacetyl-allantoin und als 1,8-Dimethyl-6-acetyl-allantoin beschrieben. Wir versuchten nunmehr diese Acetylderivate unmittelbar aus 1,8-Dimethyl-allantoin und kochendem Essigsäureanhydrid zu erhalten. Dies gelang nicht. Vielmehr erfolgte Abbau.

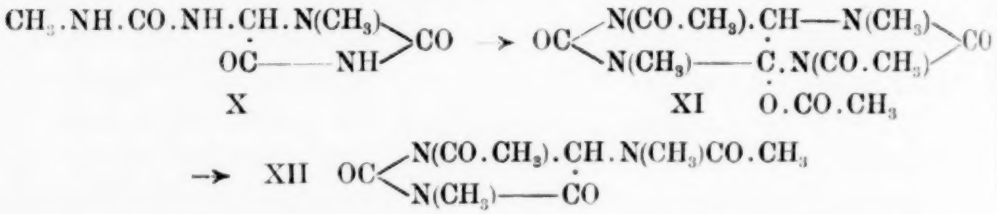
Nach unseren mit dem 3-Methyl-allantoin gemachten Erfahrungen war bei der Acetylierung ein zu dem dort beschriebenen Aminoderivate isomeres 1-Methyl-3-acetyl-5-acetylamino-hydantoin, $C_8H_{11}O_4N_3$ (Formel VIII), zu erwarten. Aber bei Einwirkung kochenden Essigsäureanhydrids

VIII $CH_3.CO.NH.CH(-N(CH_3)-OC.N(CO.CH_3)>CO$ IX $CH_3.CO.N(CH_3).CH(N(CO.CH_3)-OC-N(CH_3)>CO$

[1]) Vgl. H. Biltz, Ber. 44, 298 (1912); H. Biltz u. M. Heyn, Ber. 45, 1671 (1912).

sowohl auf 1,8-Dimethyl-allantoin wie auf seine Diacetylverbindung entstand je in wiederholten Versuchen ein Stoff, der um ein Methyl reicher war, $C_9H_{13}O_4N_3$, und der als Methyl-acetyl-5-[methyl-acetyl-amino]-hydantoin aufzufassen war. Ein Stoff dieser Zusammensetzung hätte aus einem 3,6-Dimetylallantoin entstehen können, nämlich ein 1-Acetyl-3-methyl-5-[methyl-acetyl-amino]-hydantoin (Formel IX); und wir haben diese Möglichkeit ernstlich und wiederholt in Betracht gezogen, mußten sie aber ausschließen, weil an der 1,8-Dimetyl-allantoin-Formel des Ausgangsmaterials nicht zu zweifeln war. Somit blieb die Möglichkeit, daß die Umsetzung mit Essigsäureanhydrid komplizierter verläuft, als zunächst angenommen wurde.

Für die Allantoine ist neben der offenen Formel von 5-Ureido-hydantoinen wiederholt die Zweiringformel von 4-Oxy-acetylen-diureinen in Betracht gezogen worden [1]). Ein Beweis für sie ist noch nicht erbracht; sie als tautomere Form zu benutzen, ist aber zulässig; und das würde für unseren Acetylierungsabbau des 1,8-Dimethyl-allantoins (Formel X) zu folgender Umsetzungsfolge führen.

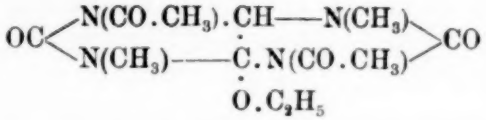


Der Ringschluß bei der Bildung von XI aus X könnte durch das Methyl an 8 begünstigt sein; und entsprechend könnte das in Formel XI, rechts unten an N stehende Acetyl die Ringöffnung beim Übergange von XI zu XII ermöglicht haben. Die Richtigkeit dieser Auffassung wäre durch weitere Versuche zu erproben. Bemerkenswert ist jedenfalls, daß das nunmehr zu besprechende Verhalten von 1,8-Dimethyl-6-acetyl-allantoin gegen kochendes Essigsäureanhydrid ebenfalls die Oxy-acetylendiurein-Formel zur Erklärung erfordert.

Die Mono-acetyl-Verbindung des 1,8-Dimethyl-allantoins weicht in ihrem Verhalten gegen kochendes Essig-

[1]) Vgl. H. Biltz u. Fr. Max, Ber. **54**, 2451, 2461 (1921).

säureanhydrid völlig vom 1,8-Dimethyl-allantoin selbst und von seiner Diacetylverbindung ab. Es entsteht auffallenderweise nicht der Stoff $C_9H_{13}O_4N_3$, sondern ein Stoff $C_{12}H_{18}O_5N_4$, den wir als ein Oxy-acetylendiurein mit 5 Substituenten auffassen, von der Formel XIII.

XIII 

Ein Acetyl, und zwar nur eines — wir nehmen an das rechts unten —, kann durch basische Bleiacetatlösung abgespalten werden, wobei ein Stoff $C_{10}H_{16}O_4N_4$ entsteht. Das wäre verständlich, weil in Allantoinen, wie auch in anderen Hydantoinderivaten, Acetyle manchmal besonders festsitzen, das Acetyl aber, dessen Austritt wir annehmen, seiner Nachbarn wegen das weniger festsitzende sein wird.

Die Formeln der Diacetylverbindung $C_{12}H_{18}O_5N_4$ und der Monoacetylverbindung $C_{10}H_{16}O_4N_4$ waren aus der Analyse abgeleitet worden. Eine wichtige Bestätigung lieferte die Äthoxylbestimmung der letzteren[1]), die Herr Dr. Slotta nach seiner Mikromethode freundlichst für uns ausführen ließ. Sie erwies das Vorhandensein eines Äthoxyls. Unklar ist dessen Bildung. Sie ist wohl durch die Annahme zu erklären, daß dort zunächst ein Acetoxyl stand, das bei Behandlung des Rohprodukts von $C_{12}H_{18}O_5N_4$ mit Äthylalkohol zu Äthoxyl umgesetzt wird. Zu berücksichtigen wäre auch die Möglichkeit, daß schon in 1,8-Dimethyl-monoacetyl-allantoin ein Abkömmling der bicyclischen Oxy-acetylendiurein-Form mit Acetoxyl an 4 vorliegt, zumal es im Verhalten bei der Acetylierung völlig vom 1,8-Dimethyl-allantoin und seiner Diacetylverbindung abweicht. Unsere Annahmen durch weitere Versuche zu erproben, ist eine naheliegende Aufgabe.

Als Ergebnis der in dieser Abhandlung zusammengefaßten Versuche ist zu sagen: es liegt nunmehr ein Weg vor, Allantoine zu 5-Amino-hydantoinen abzubauen, und diese da-

[1]) Eine Äthoxylbestimmung der Diacetylverbindung fehlt leider. Das in ihr angenommene Äthoxyl ist nur aus den allerdings zahlreichen Analysen abgeleitet.

durch leichter zugänglich zu machen. Für die Zukunft ergeben sich zweierlei Aufgaben: einmal wäre die Reaktion auf weitere Allantoine auszudehnen, die jetzt in größerer Zahl als früher vorliegen. Dabei wären auch die mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure bei Zimmertemperatur zu erhaltenden Acetylderivate zu verwenden. Besonders interessant wäre ein Studium des 3,8-Dimethyl-allantoins und des 1,3,8-Trimethyl-allantoins, die sich wegen ihres an 8 befindlichen Methyls ähnlich wie unser 1,8-Dimethyl-allantoin verhalten könnten. Die zweite Aufgabe wäre ein näheres Studium unserer Stoffe aus der 1,8-Reihe, die allerdings durch die umständliche Gewinnung des Ausgangsmaterials erschwert wird; dabei könnte sich eine Bestätigung unserer Erklärungen ergeben, oder Änderungen, wie sie immerhin möglich erscheinen.

Beschreibung der Versuche

Acetylierung von 3-Methyl-allantoin

Diacetyl-3-methyl-allantoin (Formel I)

1 g 3-Methyl-allantoin löste sich in 15 ccm Essigsäureanhydrid nach Zugabe von 5 Tropfen konz. Schwefelsäure unter geringer Wärmeabgabe. Aus der Lösung kamen alsbald 1,25 g Krystalle. Aus Methylalkohol Blättchen von rhombischem Umrisse; aus Essigsäureanhydrid Doppelpyramiden. Schmelzpunkt 250° (k. Th.) unter Aufschäumen und Bräunen; ein Gemisch mit der in der vierten Abhandlung dieser Reihe über 9-Methyl-harnsäure beschriebenen Mono-acetyl-Verbindung, die fast die gleichen Schmelzerscheinungen aufwies, schmolz bei etwa 230°.

4,847 mg Subst.: 7,510 mg CO_2, 2,250 mg H_2O. — 3,350 mg Subst.: 0,627 ccm N (24°, 757 mm).

$C_9H_{12}O_5N_4$	Ber. C 42,2	H 4,7	N 21,9
	Gef. „ 42,3	„ 4,7	„ 21,4

Gut löslich in Wasser, Methylalkohol (wenig in kaltem), Aceton, Äthylalkohol, Essigester, Chloroform; wenig in Benzol, kaum in Äther, Tetrachlorkohlenstoff. Diazomethan wirkte nicht ein.

Diacetyl-allantoin[1])

0,5 g getrocknetes Allantoin löste sich in 10 ccm reinem Essigsäureanhydrid nach Zusatz von 3 Tropfen konz. Schwefelsäure bei öfterem Umrühren binnen etwa 10 Minuten. Schon ehe alles in Lösung gegangen war, begann Krystallabscheidung. Deshalb wurde das Gemisch zur Durchführung der Acetylierung von Anfang an in Wasser von 45° gestellt und $^1/_2$ Stunde darin stehen gelassen. Durch Vermehrung des Essigsäureanhydrids auf 15 ccm war keine klare Lösung zu erzielen. Durch Absaugen und sorgfältiges Waschen mit Äther wurde eine Ausbeute von 0,7 g erhalten. Zum Umkrystallisieren eignet sich Eisessig: flache, schmale, vierseitige Prismen mit schräger oder ungleichmäßig dachförmiger Endfläche. Schmelzpunkt 247° (k. Th.) unter Aufschäumen ohne Färbung. Aus Essigsäureanhydrid kam eine geringere Ausbeute als sehr feine Kryställchen von gleichem Zersetzungspunkte.

3,748 mg Subst.: 5,575 g CO_2, 1,402 mg H_2O. — 3,268, 4,246 mg Subst.: 0,676 (22°, 742 mm), 0,880 (22°, 750 mm) ccm N.

$C_8H_{10}O_5N_4$	Ber. C 39,7	H 4,2	N 23,1	
	Gef. „ 40,5	„ 4,2	„ 23,4,	23,7

Reichlich löslich in Eisessig und Essigsäureanhydrid (wenig bei Zimmertemperatur); wenig in Methyl- und Äthylalkohol, Wasser; kaum in Chloroform, Essigester. Aus Wasser kamen in geringerer Ausbeute schöne, glänzende Krystalle von ähnlichem Habitus heraus, die etwas höher (252°) und unter schwacher Bräunung schmolzen. Gef. N 24,5%. Hieraus ist zu schließen, daß Abspaltung von Acetyl begonnen hat. 1 Acetyl spaltet völlig ab beim Lösen einer Probe in wenig konz. Ammoniaklösung; beim Ansäuern nach 10 Minuten mit Essigsäure schied sich reichlich eine Mono-acetyl-Verbindung ab, die nach Umkrystallisieren aus Eisessig bei etwa 236° (k. Th.) unter Aufschäumen schmolz; bei 240° Bräunung. Blättchen, die zu stern- oder garbenförmigen Gebilden vereinigt waren. Gef. N 27,4%; ber. für $C_6H_8O_4N_4$ 28,0%. Das letzte Acetyl blieb auch bei 1-tägiger Einwirkung von Ammoniak erhalten. Es ist zu schließen, daß die Diacetylverbindung die Acetyle

[1]) Wir danken Herrn Dr. H. Pardon für Nacharbeitung und Erweiterung unserer Versuche.

in 1,3 enthält, und daß aus ihr durch Abspaltung des an der aziden Stelle 3 befindlichen Acetyls das 1-Acetyl-allantoin entsteht.

1-Acetyl-3-methyl-5-acetylamino-hydantoin (Formel III)

Bei energischer Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf 3-Methyl-allantoin erfolgte Abbau in der offenen Harnstoffkette. Das wurde beobachtet:

1. Beim Erhitzen in der Bombe. 1 g 3-Methyl-allantoin wurde mit 15—20 ccm Essigsäureanhydrid 5—7 Stunden auf 160—170° erhitzt. Die Lösung wurde bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft, und der Rückstand aus viel Essigester krystallisiert. Ausbeute 0,4 g. Aus der Mutterlauge kam ein bei etwa 100° schmelzendes Nebenprodukt, das sich als Triacetylverbindung des 3-Methyl-amino-hydantoins erwies. In gleicher Weise wurden Ansätze von 3 g und 50 ccm Essigsäureanhydrid bei entsprechender Ausbeute umgesetzt.

30,2 mg Subst.: 50,1 mg CO_2, 13,7 mg H_2O. — 4,251, 3,322 mg Subst.: 0,705 (18°, 754,5 mm), 0,575 (18°, 769,5 mm) ccm N.

$C_8H_{11}O_4N_3$	Ber. C 45,0	H 5,2	N 19,7
	Gef. „ 45,2	„ 5,1	„ 19,3, 20,5

Der Stoff erwies sich in allen Eigenschaften als gleich mit den Präparaten von Hanisch[1]). Die geringe Schärfe des Schmelzpunktes zeigte sich auch hier, beobachtet wurde Sintern von 195° ab, weiterhin beginnendes Schmelzen; bei etwa 218° war alles geschmolzen; Hanisch hatte angegeben 199° und 221—222°.

2. Bei längerer Kochdauer unter Zusatz von Pyridin. Lösungen von 2 g 3-Methyl-allantoin in 40 ccm Essigsäureanhydrid und 8 Tropfen Pyridin wurden 20 Stunden im Kochen gehalten. Die Lösung des Abdampfrückstandes in Essigester lieferte beim Eindunsten Krystalle, die durch wenig Essigester von anhaftender brauner Schmiere befreit wurden. Umkrystallisieren aus Alkohol ergab 0,6 g Reinprodukt.

Der Zusatz von Pyridin wird sich erübrigen. Auch ohne ihn wurden schon bei kürzerer Kochdauer Präparate erhalten,

---

[1]) H. Biltz u. H. Hanisch, dies. Journ. [2] **112**, 158 (1926).

die annähernd rein waren. Bei Verwendung von 1 g 3-Methyl-allantoin und 40 ccm Essigsäureanhydrid war nach 2 stündigem Kochen die Ausbeute an Rohprodukt gering, bei 4—5-stündigem Kochen stieg sie auf 0,2 g. Solche Präparate waren nicht ganz rein, weil die Umsetzung nicht zu Ende gegangen war. Stets fand sich außerdem wie auch bei den früheren beschriebenen Darstellungen als Nebenprodukt etwas von der oben erwähnten Triacetylverbindung in den Mutterlaugen.

3. Aus Diacetyl-3-methyl-allantoin, 1 g in 40 ccm Essigsäureanhydrid, wurde nach 2-stündigem Kochen wenig, nach 4—6-stündigem Kochen etwa 0,7 g Rohprodukt erhalten, aus dem beim Umkrystallisieren aus Alkohol noch etwas Diacetyl-methyl-allantoin entfernt wurde. Auch dann war das Präparat nicht so rein, wie die zuerst beschriebenen. Gef. N 19,3%.

Nach diesen Erfahrungen empfiehlt sich für die Darstellung am besten 20-stündiges Kochen einer Lösung von 3-Methyl-allantoin in Essigsäureanhydrid oder kürzeres Erhitzen im Einschlußrohre. So wird der Stoff bequemer erhalten als nach Hanisch.

Das Nebenprodukt 1-Acetyl-3-methyl-5-[diacetyl-amino]-hydantoin

Die Essigester-Mutterlaugen, aus denen Diacetyl-methyl-amino-hydantoin krystallisiert war, gaben beim Eindunsten andere Krystalle oder einen Sirup. Nach Aufnehmen mit wenig Alkohol kamen große, schöne Krystalle, die durch Umkrystallisieren leicht zu reinigen waren. Täfelchen von rhombischem Umriß, bei denen oft eine Ecke abgestumpft war. Schmelzpunkt 100° ohne Aufschäumen. Die Ausbeute aus 1 g 3-Methyl-allantoin betrug ungefähr 0,4—0,5 g.

30,0, 31,1 mg Subst.: 52,8, 54,8 mg CO_2, 14,4, 15,0 mg H_2O. — 3,296, 3,506 mg Subst.: 0,481 (19°, 745 mm), 0,506 (17°, 762 mm) ccm N.

$C_{10}H_{13}O_5N_3$	Ber. C 47,0	H 5,1	N 16,5
	Gef. „ 48,0, 48,1	„ 5,4, 5,4	„ 16,7, 17,0

Sehr leicht löslich in Methylalkohol, Essigester, Chloroform, Aceton; leicht in Wasser, Äthylalkohol, Äther, Tetrachlorkohlenstoff; weniger in Benzol.

3-Methyl-5-acetylamino-hydantoin (Formel IV)

Eine Lösung von 2 g Diacetyl-3-methyl-amino-hydantoin in 20 ccm Wasser wurde mit 8 ccm bas. Bleiacetatlösung 5 Stunden auf siedendem Wasserbade erhitzt. Das Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff von Blei befreit und auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wurde aus Alkohol krystallisiert. Sehr feine Prismen, die ersichtlich rechteckig endigten. Ausbeute 1,1 g. Sintern von etwa 190°; bei etwa 205° (k. Th.) war die Probe geschmolzen. Ein Gemisch mit der Diacetylverbindung schmolz um etwa 20° tiefer. Hanisch, der den Stoff auf anderem Wege erhalten hatte, gab an: Sintern von 186°, eine klare Schmelze bei 210° (k. Th.).

4,937 mg Subst.: 7,595 mg CO_2, 2,380 mg H_2O. — 1,753 mg Subst.: 0,380 ccm N (21°, 746 mm).

$C_6H_9O_3N_3$	Ber. C 42,1	H 5,3	N 24,6
	Gef. „ 42,0	„ 5,4	„ 24,7

Reichlich löslich in Wasser; ferner in Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig; wenig in Essigester, Aceton; kaum in Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff.

Eine Rückacetylierung zur Diacetylverbindung gelang glatt. Eine Probe löste sich auf Zusatz eines Tropfens konz. Schwefelsäure leicht in etwas Essigsäureanhydrid. Nach einiger Zeit wurde mit Alkohol umgesetzt, der Essigester abgedampft, und der Rückstand umkrystallisiert.

Ammoniumsalz der α-Acetylamino-ω-methylhydantoinsäure

0,5 g 1-Acetyl-3-methyl-5-acetylamino-hydantoin löste sich langsam in 15 ccm wässeriger konz. Ammoniaklösung bei weiterem Einleiten von Ammoniak (15 Minuten). Die Lösung blieb 2 Tage verschlossen stehen. Dann wurde sie im Vakuumexsiccator oder an der Luft bei etwa 50° eingedampft. Gereinigt wurde durch Auskochen mit etwas Alkohol; der Rückstand wurde aus viel Alkohol umkrystallisiert. Feine, zugespitzte Prismen. Schmp. 178—180° (k. Th.) unter heftigem Aufschäumen und Braunrotfärbung.

4,468, 31,0 mg Subst.: 5,980, 41,1 mg CO_2, 2,560, 17,9 mg H_2O. — 3,453 mg Subst.: 0,759 ccm N (25°, 745 mm).

$C_6H_{14}O_4N_4$	Ber. C 34,9	H 6,8	N 27,2
	Gef. „ 36,5, 36,2	„ 6,4, 6,5	„ 24,7

Das Zuviel an C und Zuwenig an N wäre durch Verlust von etwas Ammoniak zu erklären. Allerdings gab eine aus konz. Ammoniaklösung umkrystallisierte Probe einen noch geringeren N-Wert (23,5%).

Sehr leicht löslich in Wasser; löslich in Methylalkohol, Eisessig; wenig in Äthylalkohol; kaum in Äther, Essigester, Aceton, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff.

Auch aus 3-Methyl-5-acetamino-hydantoin entsteht bei gleicher Behandlung das gleiche Ammoniumsalz der substituierten Hydantoinsäure. Aus 0,5 g wurden 0,55 g erhalten.

Ein Ammoniumsalz liegt vor. Das zeigte sich daran, daß eine Probe mit Platinchlorwasserstofflösung sofort Oktaeder von dessen Ammoniumsalz abschied.

Für die Stellung des Acetyls an der Aminogruppe spricht die Erfahrung, daß der Stoff nach Abrauchen mit konz. Salzsäure im Exsiccator durch Kaliumcyanat nicht in ein Allantoin übergeführt werden konnte, was zu erwarten war, wenn die Aminogruppe nicht substituiert wäre.

Überführung in 3-Methyl-5-acetylamino-hydantoin. 0,8 g Ammoniumsalz wurde mit 20 ccm Wasser und mit 10 ccm bas. Bleiacetatlösung 4 Stunden auf siedendem Wasserbade erhitzt. Das Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff von Blei befreit, bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft, und der Rückstand aus Alkohol krystallisiert. Es kamen 0,3 g sehr dünne, rechteckig abgeschnittene Prismen, die außer an der Krystallisation an Schmelz- und Mischschmelzpunkt erkannt wurden.

Überführung in 1-Acetyl-3-methyl-5-acetylamino-hydantoin. Ein Vorversuch zeigte, daß längere Einwirkung von Essigsäureanhydrid nötig ist. 0,1 g wurde mit 10 ccm Essigsäureanhydrid 3 Stunden im Kochen gehalten, und dann bei Unterdruck eingedampft. Der Rückstand gab aus Essigester 0,08 g Krystalle, die an ihrer Form, an Schmelz- und Mischschmelzpunkt erkannt wurden.

Acetylierung von 1,8-Dimethyl-allantoin und seinem Diacetylderivate

1-Acetyl-3-methyl-5-[methyl-acetyl-amino]-hydantoin (Formel XII)

Eine Lösung von 0,5 g 1,8-Dimethyl-allantoin in 40 ccm Essigsäureanhydrid wurde 1, besser 3 Stunden gekocht, und dann bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand gab aus Essigester 0,3 g Krystalle, die durch wiederholtes Umkrystallisieren aus wenig Alkohol völlig gereinigt wurden. Die Ausbeute war gelegentlich noch besser; so 0,95 g aus 1 g. Schmp. 128—130° (k. Th.) ohne sichtbare Zersetzung; ließ man die geschmolzene Probe wieder erstarren, so ergab eine erneute Schmelzpunktbestimmung den Wert 140° (k. Th.). Die Umsetzung, die beim Schmelzen eintritt, wurde nicht untersucht.

Der gleiche Stoff entstand bei 5-stündigem Erhitzen von 1 g 1,8-Dimethyl-allantoin und 20 ccm Essigsäureanhydrid im Rohre auf 160—170°, also unter den gleich energischen Bedingungen, die bei der Umsetzung von 3-Methyl-allantoin angewandt waren. Ausbeute 0,7 g. Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt wie angegeben.

Auch aus 0,5 g 1,8-Dimethyl-3,6-diacetyl-allantoin und 30 ccm Essigsäureanhydrid wurde der gleiche Stoff nach 2-stündigem Kochen erhalten. Ausbeute 0,4 g.

Präparate aus Dimethyl-allantoin:

4,606 mg Subst.: 8,025 mg CO_2, 2,360 mg H_2O (0,019 mg Rückstand), Schoeller. — 2,449, 3,039 mg Subst.: 0,410 (22°, 745,5 mm) (Schoeller), 0,495 (23°, 755 mm) ccm N.

Präparate aus der Diacetylverbindung:

3,693, 5,005 mg Subst.: 6,466, 8,745 mg CO_2, 1,846, 2,560 mg H_2O (Schoeller). — 3,342, 3,671 mg Subst.: 0,530 (23,5°, 761 mm) (Schoeller), 0,590 (20°, 747 mm) ccm N.

$C_9H_{13}O_4N_3$	Ber. C 47,6	H 5,8	N 18,5	
	Gef. „ 47,7	„ 5,8	„ 19,0,	18,7
	„ „ 47,8, 47,7	„ 5,6, 5,7	„ 18,3,	18,4

Sehr leicht löslich in Chloroform; leicht löslich in Methyl- und Äthyl-alkohol, Essigester, Benzol, Aceton; kaum in Äther, Tetrachlorkohlenstoff. Die aus Alkohol erhaltenen Kry-

stalle waren Blättchen von 6-seitigem oder trapezförmigem Umriß.

Der Stoff war recht beständig. Im besonderen hielt er die Acetyle sehr fest. Er ließ sich aus alkoholischer Ammoniaklösung unverändert umkrystallisieren. Abrauchen oder 2-stündiges Erhitzen mit gesättigter, methylalkoholischer Chlorwasserstofflösung auf dem Wasserbade veränderte ebenfalls nicht; aus der beim Abdampfen erhaltenen Schmiere krystallisierte er langsam, fast quantitativ wieder aus. Nach mehrstündigem Kochen solcher Lösungen auf freier Flamme war nichts Festes mehr zu erhalten. Ebensowenig nach 4-stündigem Erhitzen mit bas. Bleiacetatlösung, was sich zum Abspalten von Acetyl sonst bewährt hatte.

Acetylierung von 1,8-Dimethyl-6-acetyl-allantoin

1,8-Dimethyl-3,6-diacetyl-4-äthoxyl-acetylendiurein (Formel XIII)

Eine Lösung von 0,5 g Mono-acetyl-1,8-dimethyl-allantoin in 40 ccm Essigsäureanhydrid wurde 2 oder 6 Stdn. gekocht. Der durch Eindampfen auf dem Wasserbade bei Unterdruck erhaltene Rückstand wurde zweimal mit Essigester abgeraucht, und seine Lösung in Essigester langsam eindunsten gelassen. Der krystalline Rückstand wurde mit Alkohol aufs Filter gebracht (0,4 g) und aus Alkohol umkrystallisiert. Kurze, derbe, flächenreiche Kryställchen. Schmp. 155—156° (k. Th.) ohne Zers.

4,743, 3,475 mg Subst.: 8,535, 6,309 mg CO_2, 2,100, 1,639 mg H_2O (Schoeller). — 3,162, 3,465 mg Subst.: 0,518 (23,5°, 761 mm), 0,585 (20°, 747 mm) ccm N (Schoeller).

$C_{12}H_{18}O_5N_4$	Ber. C 48,3	H 6,1	N 18,8
	Gef. „ 49,1, 49,5	„ 5,0, 5,3	„ 18,9, 19,3

Aus den Analysen ist zu schließen, daß die Präparate noch nicht ganz rein waren. Der Stoff löste sich spielend in Chloroform, Aceton, Benzol; leicht in Methyl- und Äthylalkohol, Wasser, Äther, Essigester, Tetrachlorkohlenstoff.

1,8-Dimethyl-6-acetyl-4-äthoxyl-acetylendiurein

Eine Lösung von 0,1 g der eben beschriebenen Diacetylverbindung in 10 ccm konz. alkoholischer Ammoniaklösung

wurde auf die Hälfte eingekocht und bei milder Temperatur völlig eingedunstet. Der Rückstand wurde aus Alkohol krystallisiert. Prismen, die beiderseits ungleichmäßig zugespitzt waren. Schmp. 185° (k. Th.) unter Aufschäumen; die Schmelze wurde gegen 200° gelbgrün.

5,183 mg Subst.: 8,860 mg CO_2, 2,910 mg H_2O (Schoeller). — 2,940 mg Subst.: 0,574 ccm N (22,5°, 738 mm) (Schoeller).

$C_{10}H_{16}O_4N_4$	Ber. C 46,9	H 6,3	N 21,9
	Gef. „ 46,6	„ 6,3	„ 21,9

3,331 mg Subst.: 4,38 ccm n/50-$Na_2S_2O_3$, log Titer 98130 nach Vieböck-Slotta-Haberland[1]).

Ber. für ein am Sauerstoff stehendes C_2H_5 11,3%, gef. 12,2%

Wir sind Herrn Dr. Haberland für die Ausführung dieser Äthoxylbestimmung sehr dankbar.

---

[1]) K. H. Slotta u. G. Haberland, Ber. 65, 125 (1932).

Mitteilung aus der Organischen Abteilung des Chemischen Institutes der Universität Rostock

Darstellung der α-(o-Nitrobenzal)-β-benzal-propionsäure und der α-Benzal-β-(o-nitrobenzal)-propionsäure

Von **Friedrich Schenck**

(Eingegangen am 20. August 1934)

Die Synthese der α-(o-Nitrobenzal)-β-benzal-propionsäure erfolgte entsprechend der Darstellung der α,β-Dibenzal-propionsäure aus Phenyl-iso-crotonsäure und Benzaldehyd[1]) aus Phenylisocrotonsäure und o-Nitrobenzaldehyd:

$$C_6H_5.CH{=}CH.CH_2.COOH + OCH.C_6H_4NO_2 = C_6H_5.CH{=}CH.C(COOH){=}CH.C_6H_4NO_2$$

Man kondensiert das aus 0,6 g Phenyl-iso-crotonsäure bereitete, bei 110° getrocknete Natriumsalz mit 0,6 g o-Nitrobenzaldehyd mittels 4 ccm Essigsäureanhydrid durch $^3/_4$-stündiges Erhitzen im Ölbad auf 125—130°, zerlegt das Anhydrid mit Wasser und nimmt den Rückstand in Äther und Sodalösung auf. Aus der Sodalösung fällt beim Ansäuern eine Säure, die in Äther gelöst und mit Tierkohle gekocht wird. Nach dem Filtrieren und Einengen erhält man die rein gelbe Säure durch Zusatz von Petroläther. Schmp. 180—181° nach dem Umkrystallisieren aus Äther–Petroläther. Kurzes Erwärmen mit alkoholischem Kali auf dem Wasserbade verändert die Säure nicht.

11,306 mg Subst.: 0,478 ccm N (26°, 757 mm).

$C_{17}H_{13}O_4N$ (295,2) Ber. N 4,75 Gef. N 4,83

Zur Darstellung der α-Benzal-β-(o-nitrobenzal)-propionsäure nach demselben Verfahren wird o-Nitrophenyl-isocrotonsäure benötigt, die man analog der Darstellung der Phenylisocrotonsäure aus Phenylacetaldehyd und Malonsäure[2])

[1]) Thiele, Ann. Chem. **306**, 154 (1899).
[2]) Fichtner, dies. Journ. [2] **74**, 339 (1906).

durch Kondensation von o-Nitrophenylacetaldehyd und Malonsäure gewinnen kann. Die Stellung der Doppelbindung folgt aus der Analogie:

$$C_6H_4(NO_2).CH_2.CHO + H_2C\begin{matrix}\diagup COOH \\ \diagdown COOH\end{matrix} = C_6H_4(NO_2).CH{=}CH.CH_2.COOH + CO_2 + H_2O$$

5 g o-Nitrophenyl-acetaldehyd werden mit 3,5 g Malonsäure 9 Stunden auf dem siedenden Wasserbade erwärmt (Explosionsgefahr beim Überhitzen). Die anfangs lebhafte Kohlendioxydentwicklung läßt sich dann durch 1-stündiges Erwärmen im Ölbad auf 110° beenden. Das nach dem Abkühlen halb erstarrte, rotbraune Produkt nimmt man in Äther auf, kocht mit Tierkohle und filtriert. Die dem Äther mittels Sodalösung entzogene fast farblose Säure wird mehrmals aus Äther–Petroläther und schließlich aus Alkohol–Wasser krystallisiert und schmilzt bei 112—113°.

Zusatz von Pyridin bei der Kondensation verbessert die Ausbeute nicht. Die Kondensation von o-Nitrobenzaldehyd mit Malonsäure-diäthylester bei Gegenwart von Eisessig oder Eisessig–Essiganhydrid verläuft noch weniger erfreulich.

14,867, 6,763 mg Subst.: 0,843 (20°, 782 mm), 0,407 (23°, 759 mm) ccm N.

$C_{10}H_9O_4N$ (207,13) Ber. N 6,76 Gef. N 6,80, 6,93

α-Benzal-β-(o-nitrobenzal)-propionsäure

$$C_6H_4(NO_2){-}CH{=}CH{-}C(COOH){=}CH{-}C_6H_5$$

1,6 g o-Nitrophenyl-isocrotonsäure werden in etwas heißem Methanol mit 0,41 g wasserfreier Soda neutralisiert. Man erhitzt das nach dem Verjagen des Lösungmittels bei 110° getrocknete Natriumsalz mit 0,85 g Benzaldehyd und 16 ccm Essigsäureanhydrid $3^1/_2$ Stunden im Ölbad auf 125—135°, zieht das Reaktionsprodukt mit Äther aus und schüttelt den Äther mit Sodalösung. Die gefällte Säure wird in Äther aufgenommen, vom Ungelösten abfiltriert, und der Äther mit Tierkohle gekocht, filtriert und eingeengt. Die gelbe Säure zeigt nach dem Krystallisieren aus Alkohol–Wasser den Schmp. 167—168°.

10,093, 6,224 mg Subst.: 0,398 (23°, 769 mm), 0,268 (23°, 783 mm) ccm N.

$C_{17}H_{13}O_4N$ (295,2) Ber. N 4,75 Gef. N 4,60, 5,12

Mitteilung aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Dresden

Zur Kenntnis organischer Arsenverbindungen, XVII[1])

Über ein polymeres Phenylarsinoxyd und über Reaktionen der m-Phenylendiarsinsäure

Von

Wilhelm Steinkopf, Siegfried Schmidt und **Herbert Penz**

(Eingegangen am 11. September 1934)

Phenylarsinoxyd ist auf den verschiedensten Wegen erhalten worden, von La Coste und Michaelis[2]) aus Phenyldichlorarsin und Soda (Schmp. 119—120°), von Bart[3]) durch direkte Reduktion der Phenylarsinsäure (Schmelzpunkt nicht angegeben), von Gryzskiewicz-Trochimowski, Matcyak und Zablotski[4]) aus Phenylarsindicyanid durch Kochen mit Wasser (Schmp. 129—130°), von Steinkopf und Dudek[5]) aus Nitrosobenzol und Phenylarsin (Schmp. 120—128°), von Blicke und Smith[6]) durch Reduktion der Phenylarsinsäure in Methylalkohol zum Chlorid und dessen Hydrolyse durch Natronlauge (Schmp. 144—146°) und von Blicke und Powers[7]) aus Diphenyldijoddiarsin mit Natronlauge (Schmp. 145—147°). Als

---

[1]) 16. Mitteilung: Ber. **65**. 409 (1932).

[2]) Ann. Chem. **201**, 200 (1880).

[3]) Ann. Chem. **429**, 100 (1922).

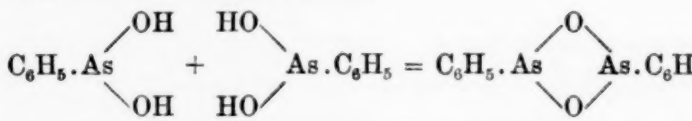
[4]) Bull. Soc. chim. France (4) **41**, 1323 (1927); Chem. Zentralbl. **1928**, I, 515.

[5]) Ber. **62**, 2494 (1929).

[6]) Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 3479 (1929); Chem. Zentralbl. **1930**, I, 663.

[7]) Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 315 (1933); Chem. Zentralbl. **1933**, I, 1934.

wir analog der Arbeitsweise von Bart Phenylarsinsäure mit schwefliger Säure und wenig Jodwasserstoff in schwefelsaurer Lösung reduzierten, erhielten wir zuerst ein zähes, klebriges Produkt an den Gefäßwänden, das allmählich, indem zugleich ein fester Körper ausfiel, fest wurde. Mit Benzol ließ sich daraus Phenylarsinoxyd ausziehen, dessen Schmelzpunkt durch Umkrystallisieren bis auf 142—145° gebracht wurde. Etwa 30 % war aber in Benzol unlöslich. Es ließ sich aus keinem Lösungsmittel umkrystallisieren, schmolz bei etwa 210—220° und löste sich in der Hitze nur in Nitrobenzol und Phenol, kam aber nicht unzersetzt mit viel tieferem Schmelzpunkt (158—168°) wieder heraus. Die Analyse stimmte auf Phenylarsinoxyd. Es muß also wohl ein polymeres Phenylarsinoxyd vorliegen, dessen Molekulargröße nicht bestimmbar ist, wohl aber als die doppelte angenommen werden darf. Seine Bildung könnte man sich aus 2 Mol. primär gebildeter phenylarsiniger Säure folgendermaßen vorstellen:



während das monomere Phenylarsinoxyd durch intramolekulare Wasserabspaltung aus einem Mol phenylarsiniger Säure entstehen würde. Das Polymere wäre dann formal analog dem dimeren Nitrosobenzol.

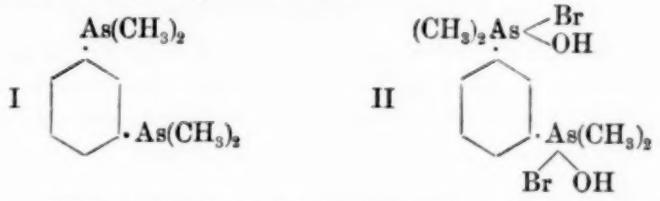
Chemisch verhält es sich wie das Monomere, bildet z. B. mit Salzsäure Phenylarsindichlorid. Vielleicht beruht der oft zu tief gefundene Schmelzpunkt des Monomeren auf einem Gehalt schwer entfernbaren dimeren Oxyds.

In der Verfolgung früherer Arbeiten des einen von uns[1]) über die Haftfestigkeit des Arsens interessierte es uns, an tetraalkylierte Diarsine des Benzols Bromcyan anzulagern. Die dabei erwarteten Bromcyanide wollten wir dann wie früher zersetzen. Wir wählten als Ausgangsprodukt die m-Phenylendiarsinsäure, über die noch wenig bekannt war, und stellten sie nach der Angabe von Hans Lieb[2]) dar. Sie ließ sich in

[1]) Steinkopf u. Mitarb., Ber. **54**, 841, 848, 2791 (1921); **55**, 2597 (1922); **61**, 1911 (1928).

[2]) Ber. **54**, 1511 (1921).

üblicher Weise zum m-Phenylendiarsintetrachlorid reduzieren, das mit Methylmagnesiumbromid nach Winmil[1]) bzw. Steinkopf und Schwen[2]) zum As-Tetramethyl-m-phenylendiarsin (I) umgesetzt wurde.



Bromcyan bildet damit wohl primär das entsprechende Bromcyanid. Dies ist aber, ähnlich dem Triphenylphosphinbromcyanid[3]), derartig hygroskopisch, daß es auch unter den subtilsten Bedingungen nicht als solches, sondern nur in Form seines Hydrolysierungsproduktes, des As-Tetramethyl-m-phenylen-diarsin-di-[oxybromids] (II) zu fassen war.

Die Versuche

Polymeres Phenylarsinoxyd

300 g Phenylarsinsäure werden in 10 Liter Wasser und 400 g Schwefelsäure gelöst und schweflige Säure eingeleitet. Nach einigen Stunden hat sich ein zähes, fadenziehendes Produkt an den Wänden abgeschieden, am nächsten Tage sich darüber eine feste Schicht gebildet. Der Kuchen wird abgelöst, das zähe Produkt möglichst in der Flüssigkeit suspendiert und unter Rühren noch 24 Stunden schweflige Säure eingeleitet. Das nun völlig feste Produkt (236 g) wird erst mit 1 Liter, dann noch zweimal mit je 500 ccm Benzol ausgekocht. Das nach dem Verjagen des Benzols verbleibende Phenylarsinoxyd schmilzt bei 118—120°. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Cyclohexan steigt der Schmelzpunkt bis auf 142—145°, allerdings unter starken Verlusten.

Das in Benzol unlösliche (75,5 g), polymere Phenylarsinoxyd liegt in kleinen, derben Krystallen vor. Schmp. 210–220°.

0,3090, 0,3855 g Subst.: 36,70, 45,80 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$.

$(C_6H_5OAs)_x$ Ber. As 44,61 Gef. As 44,52, 44,53

---

[1]) Journ. Chem. Soc., London **101**, 723 (1912).

[2]) Ber. **54**, 1447 (1921).

[3]) W. Steinkopf u. Buchheim, Ber. **54**, 1024 (1921).

10 g werden mit 100 ccm konz. Salzsäure digeriert. Bildung eines Öls. Nach dem Trocknen wird destilliert. Es gehen 12 g Phenyldichlorarsin vom Sdp. 114° (14 mm) über.

m-Phenylendiarsinsäure

Wurde nach H. Lieb[1]) dargestellt, zur Reinigung aber die eingeengte Lösung mit gesättigter Kochsalzlösung versetzt und sofort von Verunreinigungen abfiltriert. Man erhält dann aus dem Filtrat reine, krystalline Arsinsäure.

m-Phenylendiarsintetrachlorid

30 g der Säure werden in gesättigter alkoholischer Salzsäure gelöst. Nach Zusatz eines Tropfens konz. Jod–Jodkaliumlösung wird unter Eiskühlung 12 Stunden schweflige Säure eingeleitet. Es fällt ein gelbbrauner Niederschlag, der flüssig wird. Das Öl wird in Äther mit Chlorcalcium getrocknet und der Verdampfungsrückstand im Hochvakuum in Kohlensäureatmosphäre destilliert. Sdp. 145—146°. Gelbes Öl, das nach längerem Stehen im Vakuumexsiccator strahlenförmig erstarrt. Schmp. 43,5°, vorher Sintern. Wenig löslich in Alkohol, leicht in Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Ausbeute 83% d. Th.

0,2016 g Subst.: 0,1696 g $Mg_2As_2O_7$. — 0,1426 g Subst.: 0,2218 g AgCl.

$C_6H_4Cl_4As_2$	Ber. As 40,76	Cl 38,56
	Gef. „ 40,61	„ 38,48

As-Tetramethyl-m-phenylendiarsin (Formel I)

In eine eisgekühlte Grignardlösung aus 33 g Brommethyl, 9 g Magnesium und 200 ccm Äther wurden 16 g m-Phenylendiarsintetrachlorid in 100 ccm Äther gegeben, wobei jeder Tropfen eine sich beim Schütteln wieder lösende Fällung erzeugt. Zum Schluß 1 Stunde kochen und mit Eis und Salzsäure zersetzen. Ätherlösung mehrmals mit Sodalösung und Wasser schütteln und mit Chlorcalcium trocknen. Lösung hinterläßt 9,4 g eines widerlich riechenden, gelben Öls, das beim Fraktionieren 8,6 g farbloses, bei 140—141° (12 mm) siedendes Tetramethyl-m-phenylendiarsin gibt. Ausbeute 73% d. Th.

[1]) A. a. O.

3,786 mg Subst.: 6,010 mg CO_2, 2,020 mg H_2O. — 0,0922 g Subst.: 12,84 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$.

$C_{10}H_{16}As_2$	Ber. C 41,96	H 5,59	As 52,41
	Gef. „ 42,29	„ 5,97	„ 52,20

As-Tetramethyl-m-phenylendiarsin-di-[oxybromid] (Formel II)

Zu 2 g des Diarsins im 10fachen Volumen Äther werden 1,4 g trocknes Bromcyan in 10 ccm Äther langsam unter Eiskühlung gegeben. Ausfallender krystalliner Niederschlag wird nach kurzem Stehen abfiltriert, mit Äther gewaschen und über Phosphorpentoxyd getrocknet. Sehr hygroskopisch. Schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 161—162°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, unlöslich in Äther und Petroläther.

0,1022 g Subst.: 0,0796 g AgBr. — 0,0700 g Subst.: 0,0454 g $Mg_2As_2O_7$.

$C_{10}H_{18}O_2Br_2As_2$	Ber. Br 33,33	As 31,25
	Gef. „ 33,15	„ 31,33

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

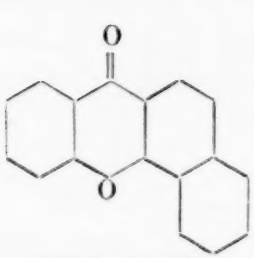
2,3-Benzoxanthon und 9-Phenyl-2,3-benzoxanthenol

[Pyreniumverbindungen, XXIV[1]]

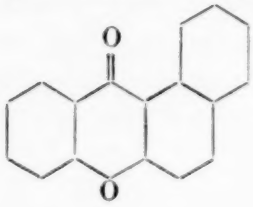
Von **W. Dilthey** und **Ferd. Quint**

(Eingegangen am 26. September 1934)

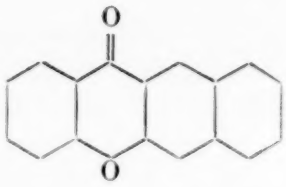
Von den drei theoretisch möglichen Benzoxanthonen kennt man den der α-Naphtholreihe angehörenden Vertreter I[2]



I (Schmp. 155°)
Salzfarbe: gelb mit grüner Fluorescenz



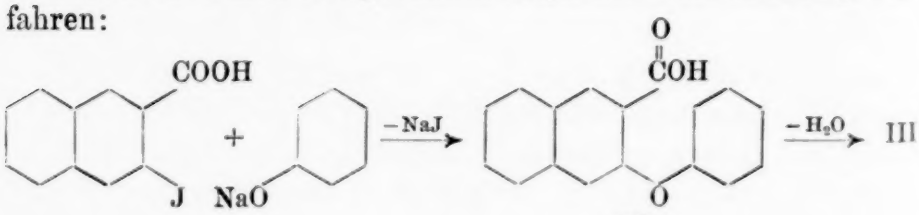
II (Schmp. 142°)
Salzfarbe: gelb mit schwach blaugrüner Fluorescenz



III (Schmp. 201—202°)
Salzfarbe: rot mit violettem Ablauf

so wie die gewinkelte Form der β-Naphtholreihe II[3], während die gestreckte Form III, bisher noch unbekannt, durch Synthese zugänglich gemacht wurde.

Hierbei wurde entsprechend folgender Formulierung verfahren:



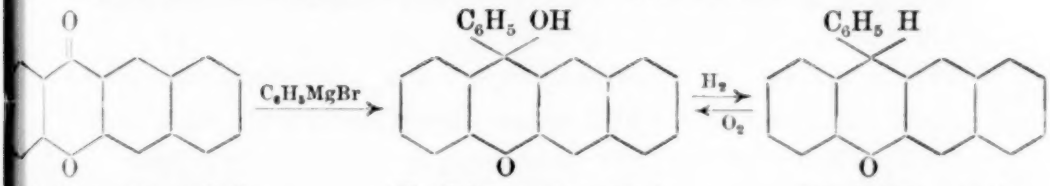
[1]) XXIII. Mitteilung: Dies. Journ. [2] **140** 65, (1934).

[2]) C. Graebe u. A. Feer, Ber. **19**, 2607 (1886).

[3]) Vgl. XXIII. Mitt., W. Dilthey, Ferd. Quint u. F. Dahm, dies. Journ. [2] **141**, 65 (1934).

Das gestreckte Benzoxanthon krystallisiert in blaßgrünlichgelben Nadeln, die bei 201—202°, also 60° höher als das isomere gewinkelte Benzoxanthon, schmelzen.

Der Anschluß an das von A. Kaufmann und M. Egner[1]) hergestellte Phenylbenzoxanthen der gestreckten Form IV



I (Schmp. 201—202°) V (Schmp. 158—159°) IV (Schmp. 171°)

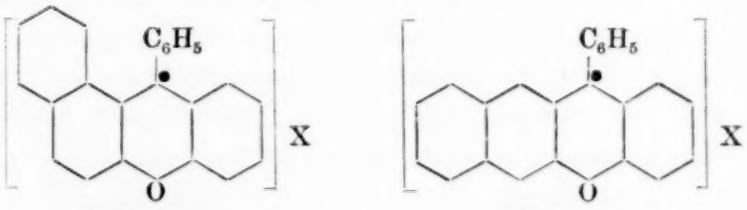
fand sich durch Synthese des Carbinols V aus dem gestreckten Benzoxanthon III mittels Phenylmagnesiumbromids und Reduktion dieses Carbinols zum Xanthen IV, das seinerseits durch Oxydation in das Carbinol V übergeführt werden konnte.

Bemerkenswert ist, daß die gestreckte Form sowohl an sich tiefer farbig ist als auch besonders tiefer farbige Salze gibt, als die gewinkelte.

Schon das freie Naphthoxanthon der gestreckten Form (III) ist deutlich gelber als I und II.

Seine Halochromie ist rot mit violettem Ablauf gegenüber dem Gelb der beiden gewinkelten Formen (I und II).

Ebenso deutlich ist dies bei den an sich farblosen Carbinolen, deren gewinkelte Form VI orangefarbige, deren gestreckte Form jedoch grüne Salze (VII) liefert:



VI (orange) VII (grün)

Der Ringschluß in der 2,3-Stellung des Naphthalinkerns hat somit gegenüber dem in 1,2-Stellung eine bathochrome Wirkung. Dies ist in Übereinstimmung mit den Angaben von Paresh Chandra Dutta[2]), der auf dem Gebiete indigoider Farbstoffe eine gleichartige Beobachtung machte.

---

[1]) Ber. **46**, 3785 (1913).

[2]) Ber. **67**, 1319, 1324 (1934).

Experimenteller Teil

2-Phenoxy-naphthalin-3-carbonsäure (Formel IIIa)

Das Kaliumsalz der 2-Jod-naphthalin-3-carbonsäure[1]), das man durch Auflösen von 15 g Säure in einer Kaliummethylatlösung aus 2 g Kalium und der entsprechenden Menge Methylalkohol erhält, wird zusammen mit 20 g Phenol (3 Mol. Überschuß), gelöst in Natriummethylat aus 1,3 g Natrium (1 Mol.), nach Zugabe einer Spatelspitze Naturkupfer im Ölbad erhitzt. Nach Abdestillieren des Alkohols vollzieht sich unter lebhaftem Aufschäumen der Umsatz, wobei sich das Reaktionsprodukt krystallin abscheidet. Man steigert die Temperatur bis zum Siedepunkt des Phenols, auf dem man sie noch 5 Min. hält. Nach dem Erkalten wird die Schmelze in heißem Wasser aufgenommen, vom Kupfer abfiltriert und zur Entfernung unverbrauchten Phenols ausgeäthert. Nachdem man durch die wäßrige Lösung zur Entfernung des letzteren $^1/_4$ Stunde lang Luft gesaugt hat, bringt man die Säure durch Zugabe von konz. Salzsäure zur Abscheidung. Sie fällt als mehr oder weniger dunkel gefärbtes Öl aus, das alsbald teilweise krystallin erstarrt. Das Rohprodukt wird mit hochsiedendem Ligroin ausgezogen, woraus beim Erkalten die Säure in feinen Nädelchen anschießt. Diese schmelzen unscharf zwischen 135 und 160°, und stellen noch ein Gemisch der 2-Phenoxy-3-naphthoesäure mit einer nicht weiter untersuchten Säure vom Schmelzpunkt 132—133° dar. Zur Reinigung löst man in Ammoniumcarbonat und versetzt noch heiß mit 2 n-Essigsäure, wobei die schwerer lösliche 2-Phenoxy-3-naphthoesäure sofort krystallin ausfällt, während die leichter lösliche Säure in Lösung bleibt. Zum Schluß nimmt man nochmals in wenig heißem Eisessig auf, kocht mit etwas Tierkohle und fällt die hiervon befreite Lösung in der Hitze nach und nach mit Wasser. Nach Abkühlen auf Handwärme (in der Kälte fällt noch evtl. vorhandene Säure vom Schmp. 133° mit aus) sammelt man auf einer Nutsche und wäscht mit Wasser aus. Farblose glänzende Nädelchen oder Blättchen, die scharf bei 183—184° schmelzen. Sie lösen sich leicht in Benzol, Alkohol und Eisessig, worin

[1]) H. Goldstein u. E. Cornamasaz, Helv. chim. Acta **14**, 200 (1931).

sie schwach-violette Fluorescenz zeigen, nur spurenweise in heißem Wasser. Konz. Schwefelsäure nimmt sie mit grünlich-gelber Farbe auf, die sich schon nach kurzem Stehen, in der Wärme sofort, nach Rot verschiebt, der Salzfarbe des Xanthons.

0,1166 g Subst.: 0,3300 g CO_2, 0,0501 g H_2O.

$C_{17}H_{12}O_3$	Ber. C 77,29	H 4,58
	Gef. „ 77,19	„ 4,81

2,3-Benzoxanthon (Formel III)

5 g 2-Phenoxy-3-naphthoesäure (Rohprodukt) werden in 150 ccm Benzol gelöst und mit insgesamt 15 g Phosphorpentoxyd, die man portionsweise zugibt, 4—5 Stunden rückfließend gekocht. Hierauf zersetzt man mit Wasser, macht schwach alkalisch und bläst das Benzol mit Wasserdampf ab. Das Xanthon hinterbleibt als bröcklige gelbe Masse, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig (Tierkohle) in Form blaß-grünlich-gelber Nädelchen erhalten wird. Ausbeute 2—3 g. Schmp. 201—202°.

In Alkohol lösen sie sich farblos mit grünstichig-blauer Fluorescenz. Ohne Fluorescenz lösen sie sich in Benzol und Eisessig, in ersterem farblos, in letzterem gelb. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist rot mit violettem Ablauf.

0,03606 g Subst: 0,10978 g CO_2, 0,01261 g H_2O.

$C_{17}H_{10}O_2$	Ber. C 82,90	H 4,09
	Gef. „ 83,03	„ 3,91

9-Phenyl-2,3-benzoxanthenol (Formel V)

Zu einer Grignardlösung aus 3 g Brombenzol (4 Mol.) und 0,5 g Magnesium in 30 ccm Äther läßt man langsam die Lösung von 1 g Benzoxanthon in 50 ccm absolutem Benzol fließen und hält noch 3 Stunden im Sieden. Nachdem man mit Wasser und verdünnter Essigsäure zersetzt hat, schüttelt man die abgehobene Äther-Benzolschicht mit Natriumcarbonatlösung durch, wäscht mehrmals mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat und engt auf etwa 50 ccm ein. Nun gibt man 75 ccm Eisessig und 10 ccm Essigsäureanhydrid hinzu, erwärmt bis zum Sieden und versetzt noch warm mit einer Lösung von 1 ccm 70prozent. Überchlorsäure in 10 ccm Essigsäureanhydrid. Das ausgefallene Salz wird in 50 ccm Aceton gelöst und bis zur eben beginnen-

den Trübung in der Kälte Wasser zugesetzt. Die manchmal erst nach längerem Stehen einsetzende Krystallisation wird nach und nach durch weitere Wasserzugabe zu Ende gebracht. Man erhält farblose Nädelchen, die, aus Benzol-Petroläther umkrystallisiert, in Würfeln oder gefiederten Nädelchen, beide zugleich nebeneinander, erhalten werden. Sie schmelzen bei 157,5—158,5°. Die Salzfarbe in konz. Schwefelsäure ist grün (verändert sich mit der Zeit).

0,0317 g Subst.: 0,09866 g CO_2, 0,01299 g H_2O.

$C_{23}H_{16}O_2$	Ber. C 85,15	H 4,97
	Gef. „ 84,88	„ 4,98

Das leicht zu erhaltende Perchlorat bildet grüne, bei 271 bis 272° u. Z. schmelzende Krystalle (entsprechend Formel VII). Der Schmelzpunkt von 171°, den M. Gomberg u. S. Schoepfle[1]) diesem Carbinol geben, kommt dem 9-Phenyl-1,2-Benzoxanthenol zu (entsprechend Formel VI).

9-Phenyl-2,3-benzoxanthen (Formel IV)

0,1 g Carbinol werden in 25 ccm Eisessig mit 2 g Zinkstaub 15 Minuten zum Sieden erhitzt und aus der vom Zinkstaub befreiten Lösung das Reduktionsprodukt mit Wasser gefällt. Es schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 171° und zeigte im Gemisch mit einem nach H. Kaufmann und M. Egner[2]) synthetisierten Produkt keine Depression.

Der I. G. Farbenindustrie, Werk Höchst, danken wir für die Überlassung von Präparaten.

---

[1]) M. Gomberg u. S. Schoepfle, Journ. Amer. chem. Soc. 39, 1668 (1917).

[2]) A. a. O.

Mitteilung aus dem Laboratorium für Organische Chemie
der Universität Cluj (Rumänien)

Über Oxytriphenylmethane

Kondensierung arylischer Aldehyde mit Phenolen unter Einwirkung der Phosphorsäure

Von **Ioan Tănăsescu** und **Tuliu Simonescu**

(Eingegangen am 1. März 1934)

Die Synthesen von Oxytriphenylmethanen lassen sich in drei Gruppen einteilen:

a) In substituierten Triphenylmethanen werden auf verschiedenen Wegen andere Substituenten durch Hydroxyle ersetzt [z. B. Diazotierung von Aminotriphenylmethanen[1]), Reduktion von Carbinolen[2]) oder Aurinfarbstoffen[3])].

b) Kondensierung von Halogenderivaten mit Phenolen [z. B. Benzalchlorid[4]), Tetrachlorkohlenstoff[5]) oder Chloroform[6])].

c) Kondensierung arylischer Aldehyde mit Phenolen. Diese Methode ist entschieden die bequemste und verallgemeinerungsfähig. Als Kondensationsmittel kommen anorganische Säuren, insbesonders Schwefelsäure[7]) und Salzsäure[8]) zur Anwendung.

---

[1]) O. Fischer, Ann. Chem. **206**, 153 (1880).

[2]) O. Doebner, Ann. Chem. **217**, 230 (1882).

[3]) O. Doebner, Ber. **12**, 1464 (1879); R. S. Dale u. C. Scholemmer, Ann. Chem. **166**, 286 (1873).

[4]) J. Mackenzie, Journ. Chem. Soc., London **79**, 1216 (1901).

[5]) M. Gomberg u. H. R. Snow, Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 198 (1925).

[6]) Harry Baines u. J. E. Driver, Journ. Chem. Soc., London **125**, 907 (1924).

[7]) A. Russanow, Ber. **22**, 1944 (1889); De Varda M. Zenoni, Gazz. chim. Ital. **21**, 174 (1891).

[8]) P. Danckwortt, Ber. **42**, 4163 (1909).

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über Kondensation der Nitrobenzaldehyde mit Alkylbenzolen und ihren Substitutionsprodukten[9]) beobachteten wir, daß die Orthophosphorsäure bei der Herstellung von Oxytriphenylmethanen aus aromatischen Aldehyden und verschiedenen Phenolen als Kondensationsmittel am geeignetsten ist. Ausbeute und Reinheit der auf diesem Wege hergestellten Substanzen sind besonders günstig.

Durch Kondensation von Benzaldehyd mit Phenol erhält man Leukobenzaurin (I)

$$\text{I} \quad H.C\begin{cases} C^6H^5 \\ (C^6H^4OH)_2 \ (4) \end{cases}$$

vom Schmp. 161° C. Außer durch Schmelzpunktsbestimmung wurde die Substanz noch durch Analyse und Vergleich mit dem von Russanow[7]) erhaltenen Leukobenzaurin identifiziert, sowie durch die Schmelzpunktsbestimmungen der entsprechenden Benzoylderivate[10]).

Bei der Kondensierung von Paraoxybenzaldehyd mit Phenol entstehen zwei Substanzen:

a) Durch Ausziehen der Rohmasse mittels Xylol erhält man Leukaurin (II)

$$\text{II} \quad H.C\equiv(C^6H^4OH)_3 \ (4)$$

vom Schmp. 240° C, das durch seine physikalisch-chemischen Eigenschaften und durch Vergleich mit dem von Dale und Schorlemmer durch Reduktion des Aurins[3]) erhaltenen Leukoaurin identifiziert wurde.

b) Der in Xylol unlösliche Rückstand bildet eine ziegelrote Substanz mit Phenolcharakter; sie liefert ein Benzoylderivat und geht durch Reduktion in eine fast farblose, in Alkalien farblos lösliche Substanz mit Phenolcharakter über.

Über die Zusammensetzung dieser Substanz sind wir uns noch nicht im klaren, doch glauben wir, daß der Entstehungsvorgang folgender ist: durch die Phosphorsäure erleidet der Paraoxybenzaldehyd eine Autokondensation, deren Produkt wir

---

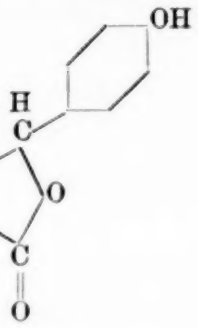
[9]) I. Tănăsescu u. E. Ramontianu, Bull. Soc. Chim. **53**, 918 (1933) usw.

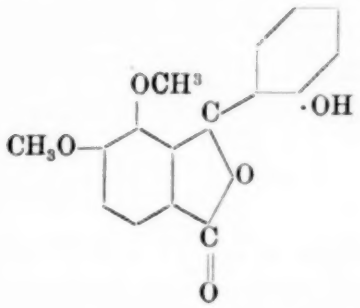
[10]) A. Russanow, Ber. **22**, 1946 (1889).

allerdings noch nicht fassen konnten; ein analoges Verhalten des Paraoxybenzaldehyds wurde aber schon von A. Bourquin[11]) bei der Einwirkung von Zinkchlorid in Eisessig auf jenen Aldehyd beobachtet.

Das Zwischenprodukt kondensiert sich dann mit dem Phenol und gibt die oben beschriebene Substanz.

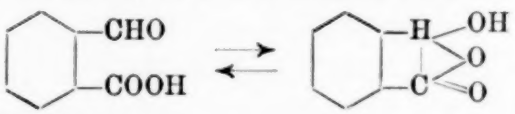
Durch Kondensation von Phthalaldehyd mit Phenol erhält man mit guter Ausbeute Paraoxyphenylphthalid (III)

III 

IV 

vom Schmp. 148° C. Diese Substanz wurde zuerst von Bistrzycki[12]) aus den gleichen Rohstoffen durch Schwefelsäure erhalten. Neuerdings erbrachten M. N. Brubaker und R. Adams[13]) den Beweis, daß die Kondensierung auch in ortho-Stellung zum Phenolhydroxyl stattfinden kann, da sie Phthalid (IV) erhielten.

Unsere Synthese bestätigt in Übereinstimmung mit den erwähnten Synthesen das Bestehen der „Ringkettentautomerie" beim Phthalaldehyd (V), derentwegen das entsprechende Oxytriphenylmethan nicht erhalten werden kann.

V 

Unsere Methode erwies sich ebenso günstig bei der Kondensation der Nitrobenzaldehyde mit Phenolen.

Aus Orthonitrobenzaldehyd und Phenol erhält man glatt

---

[11]) A. Bourquin, Ber. 17, 503 (1884).

[12]) A. Bistrzycki u. G. Oehlert, Ber. 27, 2632 (1893); Ber. 31, 2791 (1899).

[13]) M. M. Brubaker u. R. Adams, Journ. Amer. chem. Soc. 49, 2279 (1927).

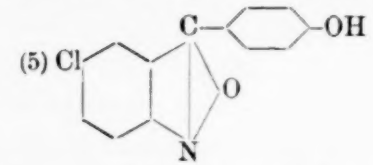
und mit einer Ausbeute von ungefähr 70% 2-Nitro-4′,4″-Dioxytriphenylmethan (VI).

VI $H.C\begin{matrix}C^6H^4NO^2(2)\\(C^6H^4OH)^2\end{matrix}$.

Diese Substanz war bisher unbekannt, da sie bei Benutzung anderer anorganischer Säuren (HCl, H_2SO_4) nicht entsteht.

Aus Orthonitrobenzaldehyd und Phenol entsteht durch Schwefelsäure nach Russanow[7]) eine harzige Masse, aus der aber kein einheitliches Produkt gewonnen werden kann.

Wenn die Kondensierung in essigsaurer Lösung mit Salzsäure durchgeführt wurde, erhielten wir sehr leicht und mit guter Ausbeute 5-Chlor-paraoxyphenylanthranil (VII), das auf

VII 

ähnlichem Wege auch von Zincke erhalten wurde[14]). Das durch unsere Methode erhaltene 2-Nitro-4′,4″-dioxytriphenylmethan hat stark phenolischen Charakter und ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

Mit Leichtigkeit geht es in die Diacetylverbindung (VIII) sowie in 2-Nitro-4′,4″-dioxybenzoyltriphenylmethan (IX) über.

VIII $H.C\begin{matrix}(C^6H^4OCO.CH^3)_2\\C^6.H^4NO^2(2)\end{matrix}$ IX $H.C\begin{matrix}(C_6H^4O.CO.C^6H^5)_2\\C^6H^4NO^2(2)\end{matrix}$

Durch Einwirkung von Methylsulfat bildet es 2-Nitro-4′,4″-dimethoxytriphenylmethan (X).

Bei der Reduktion erhält man 2-Amino-4′,4″-dioxytriphenylmethan (XI), eine amorphe, gelbliche Substanz von amphoterem Charakter.

X $H.C\begin{matrix}(C^6H^4.O.CH^3)_2\\C^6H^4NO^2(2)\end{matrix}$ XI $H.C\begin{matrix}(C^6H^4OH)_2\\C_6H_4NH_2(2)\end{matrix}$

Durch Benzoylierung liefert sie 2-Benzoylamino-4′,4″-dioxybenzoyltriphenylmethan (XII).

XII $H.C\begin{matrix}(C^6H^4.O.CO.C^6H^5)_2\\C^6H^4.NH.CO.C^6H^5(2)\end{matrix}$

[14]) Th. Zincke u. Siebert, Ber. 39, 1930 (1906).

Die Mehrzahl der Substanzen dieser Klasse sind amorphe Pulver mit ungenauem Schmelzpunkt.

Um die Konstitution des 2-Nitro-4′,4″-dioxytriphenylmethans noch weiter zu beweisen, stellten wir es auch aus 2-Nitro-4′,4″-diaminotriphenylmethan her, das zum erstenmal von einem von uns[15]) gewonnen wurde.

Das durch Diazotieren und Verkochen daraus gewonnene 2-Nitro-4′,4″-dioxytriphenylmethan (VI) stimmt in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften mit denen der auf direktem Wege erhaltenen Substanz vollkommen überein.

Durch Kondensation von Metanitrobenzaldehyd mit Phenol erhielten wir 3-Nitro-4,4″-dioxytriphenylmethan (XIII).

XIII $H.C\begin{cases}(C^6H^4OH)_2\\ C^6H^4.NO^2\ (3)\end{cases}$

Den ersten Versuch zur Synthese dieser Substanz machten De Varda und Zenoni[7]) mit Schwefelsäure als Kondensationsmittel. Nach langen und mühseligen Reinigungsoperationen erhielten sie eine kleine Menge einer harzigen Substanz vom Schmp. 60° C und legten ihr auf Grund der Elementaranalyse die Struktur eines 3-Nitro-4′,4″-dioxytriphenylmethans bei (XIII). Wohl infolge Materialmangels stellten die Autoren keine Derivate dieser Substanz her.

Später kamen J. Schmidlin und R. Lang[16]) bei ihren Untersuchungen über Schmelzdiagramme eines Gemisches von Metanitrobenzaldehyd und Phenol zur Überzeugung, daß De Varda und Zenoni die Substanz XIII nicht synthetisiert haben könnten; somit war die Existenz des 3-Nitro-4,4″-dioxytriphenylmethans zweifelhaft geworden.

Mit Hilfe von Phosphorsäure geht die Kondensation leicht und mit einer Ausbeute von ungefähr 50% vonstatten. Die Substanz ist ein amorphes, homogenes Pulver von weißer Farbe mit etwas rötlicher Tönung, Schmp. 90—91° C.

Die von uns gewonnene Substanz unterscheidet sich wesentlich von der von De Varda und Zenoni[7]) beschriebenen, so daß diese Autoren höchstwahrscheinlich ein unreines Produkt

---

[15]) I. Tănăsescu u. A. Silberg, Bull. Soc. Chim. France (4) 51, 1357 (1932).

[16]) I. Schmidlin u. R. Lang, Ber. 45, 900 (1912).

oder vielleicht eine andere prozentual gleich zusammengesetzte Substanz in Händen hatten.

3-Nitro-4,4″-dioxytriphenylmethan (XIII) liefert mit Benzoylchlorid 3-Nitro-4,4″-dioxybenzoyltriphenylmethan (XIV) und mit Methylsulfat 3-Nitro-4′,4″-dimetoxytriphenylmethan (XV).

XIV $H.C\begin{cases}(C^6H^4.O.CO.C^6H^5)_2\\C^6H^4NO^2\,(3)\end{cases}$ XV $H.C\begin{cases}(C^6H^4.O.CH^3)_2\\C^6H^4NO^2\,(3)\end{cases}$

Durch Reduktion mit Zink in alkoholisch-wäßriger Lösung erhält man 3-Amino-4′,4″-dioxytriphenylmethan (XVI), eine gelbliche Substanz mit Schmp. 114° C (u. Zers.) mit amphoterem Charakter; bei der Benzoylierung entstand daraus 3-Aminobenzoyl-4′,4″-dioxybenzoyl-triphenylmethan (XVII).

XVI $H.C\begin{cases}(C^6H^4OH)_2\\C^6H^4NH^2\,(3)\end{cases}$ XVII $H.C\begin{cases}(C^6H^4.O.CO.C^6H^5)_2\\C^6H^4.NH.CO.C^6H^5\,(3)\end{cases}$

Durch Kondensation von Paranitrobenzaldehyd mit Phenol (Phosphorsäure) erhält man 4-Nitro-4,4″-dioxytriphenylmethan (XVIII).

XVIII $H.C\begin{cases}(C^6H^4OH)_2\\C^6H^4NO^2\,(4)\end{cases}$

Diese Substanz wurde zum ersten Male von Danckwortt[8]) aus Paranitrobenzaldehyd und Phenol durch konz. Salzsäure in Eisessiglösung synthetisch hergestellt. Dankwortt beschreibt sie als eine harzige Substanz ohne bestimmte physikalische Daten. Etwas später nahmen Ch. King und A. Lowy[17]) die Synthese von Danckwortt wieder auf und erhielten dieselbe harzige Masse, von der sie eine Reihe Bromderivate herstellten.

Durch die Synthese mit Phosphorsäure entsteht das 4-Nitro-4′,4″-dioxytriphenylmethan mit einer Ausbeute von ungefähr 80% und in sehr reinem Zustand. Durch einfaches Auflösen in Alkalien und Ausfällen mit Säuren erhält man es in Form eines weißen, oft gelblichen Pulvers, das bei ungefähr 130° C unter vorheriger Zersetzung schmilzt.

Auch dieses Nitrodioxytriphenylmethan (XVIII) bildet 4-Nitro-4′,4″-dioxybenzoyltriphenylmethan (XIX), ein weißes,

[17]) Ch. King u. A. Lowy, Journ. Amer. chem. Soc. 46, 757 (1924).

amorphes Pulver, und mit Methylsulfat 4-Nitro-4′,4″-dimethoxytriphenylmethan (XX).

XIX $H.C\begin{cases}(C^6H^4.O.CO.C^6H^5)_2\\C^6H^4NO^2(4)\end{cases}$ XX $H.C\begin{cases}(C^6H^4.O.CH^3)_2\\C^6H^4.NO^2(4)\end{cases}$

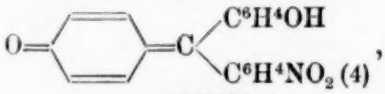
Durch Reduktion mit Zink in alkoholisch-wäßriger Lösung geht es in 4-Amino-4′,4″-dioxytriphenylmethan (XXI) über, eine amorphe Substanz mit ausgesprochen amphoterem Charakter, die durch Benzoylierung 4-Amino-benzoyl-4′,4″-dioxybenzoyltriphenylmethan bildet (XXII).

XXI $H.C\begin{cases}(C^6H^4OH)_2\\C^6H^4NH^2(4)\end{cases}$ XXII $H.C\begin{cases}(C^6H^4.O.CO.C^6H^5)_2\\C^6H^4.NH.CO.C^6H^5(4)\end{cases}$

Dank der Herstellung des Nitrodioxytriphenylmethans in so großer Menge und in so besonderer Reinheit war es uns möglich, das sehr interessante Verhalten dieser Substanz in alkalischer Lösung zu beobachten.

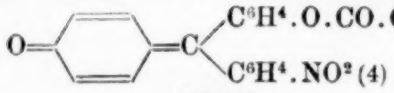
Beim Lösen der Substanz (XVIII) in 25 prozent. wäßriger Kalilauge entsteht eine hellgelbe Flüssigkeit, aus der durch sofortiges Ausfällen mittels Salzsäure das Ausgangsmaterial wieder zurückerhalten wird. Nach 24-stündigem Stehen wird aber die alkalische Lösung dunkelrot, und mittels Salzsäure fällt ein carminroter Niederschlag aus; dieser erweist sich nach dem Trocknen als ein rotes Pulver mit grünlichem metallischem Glanz. Das chemische Verhalten dieser Substanz, sowie ihre analytischen Daten lassen einen Aurinfarbstoff vermuten (XXIII).

Tatsächlich liefert das neue Produkt ein von dem Benzoylderivat (XIX) ganz verschiedenes Monobenzoylderivat (XXIV).



XXIII

$, H_2O$



XXIV

Durch Reduktion mit Zink in alkoholisch-wäßriger Lösung geht sie in eine Substanz über, die in jeder Beziehung mit 4-Amino-4′,4″-dioxytriphenylmethan (XXI) identisch ist; das gleiche trifft für die Tribenzoylderivate (XXII) zu.

Vorläufige Untersuchungen zeigten, daß die Phosphorsäure auch die Herstellung anderer Oxytriphenylmethane in weitestem Ausmaß zuläßt.

Die Untersuchungen gehen in dieser Richtung weiter.

Versuchsteil

Leukobenzaurin (I)

5 g Benzaldehyd, 10 g Phenol und 9 g krystallisierte Phosphorsäure (ortho) werden im Wasserbad in einem mit Korkstopfen verschlossenen Erlenmeyerkolben 4 Stunden lang erhitzt. Die zäh-flüssige orangefarbene Masse erstarrt nach dem Erkalten zu einer glasigen, ziegelroten Masse; diese wird mit warmem Wasser gewaschen, in 10 prozent. Lauge gelöst (violette Färbung), mit Wasser auf 2 Liter verdünnt und unter ständigem Umrühren schließlich mit Salzsäure gefällt. Die schwach rotgefärbten Flocken fließen zu einer zähen Masse zusammen. Der getrocknete Niederschlag wird mit Benzol gekocht; aus dem Filtrat scheidet sich nach dem Erkalten das Leukobenzaurin allmählich aus, das nach einer einmaligen Krystallisation aus verd. Alkohol bei 161° C schmilzt und weiße, oft schwach gelbe Krystalle bildet.

Diese Art der Reinigung kann auch bei dem nach Russanow[7]) erhaltenen Rohprodukt angewendet werden.

2,600 mg Subst.: 7,860 mg CO_2, 1,450 mg H_2O.

Ber.	C 82,58	H 5,84
Gef.	„ 82,45	„ 6,23

Leukaurin (II)

1 g Paraoxybenzaldehyd, 1,8 g Phenol und 3 g Phosphorsäure werden im Wasserbad 2—3 Stunden wie oben beschrieben erhitzt und das Rohprodukt mit Xylol ausgezogen. Nach Erkalten scheidet sich aus der Lösung das Leukaurin ab, dessen Schmelzpunkt durch 2- bis 3-malige Krystallisation aus Xylol auf 240° C steigt; Ausbeute 0,4 g reines Leukaurin (17%). Die reine Substanz ist farblos, oft schwach rötlich, in Alkalien farblos löslich. In Alkohol leicht löslich, schwerer in Benzol und Toluol selbst beim Erwärmen, ziemlich leicht in siedendem Xylol, woraus sie nach Erkalten wieder ausfällt; in Chloroform und kochendem Wasser wenig löslich.

3,800 mg Subst.: 1,088 cg CO_2, 0,190 cg H_2O.

Ber.	C 78,05	H 5,47
Gef.	„ 78,09	„ 5,59

Der in Xylol unlösliche Rückstand wird in ungefähr 20 prozent. Lauge gelöst (mit intensiv rotvioletter Farbe), mit

viel Wasser verdünnt und unter gutem Rühren mit verdünnter Salzsäure ausgefällt. Man filtriert, wäscht mit Wasser und trocknet den Rückstand im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure. Die trockne Masse wird in Eisessig gelöst, woraus sie durch Wasser in Form ziegelroter Flocken ausgefällt wird. Diese Operation wird mehrmals wiederholt, dann löst man die Substanz in 96 prozent. Alkohol und fällt mit Wasser aus. Das Ergebnis ist ungefähr 0,8 g Reinsubstanz (35 %). Die Substanz hat Phenolcharakter, löst sich in Alkalien mit violetter Farbe. Obwohl die Substanz homogen erscheint, stimmen die Analysen nicht überein, sondern variieren mit dem Feuchtigkeitsgrad der ziemlich hygroskopischen Substanz. Durch Benzoylierung (Schotten-Baumann) erhält man ein Benzoylderivat ohne Phenolcharakter, das durch Auflösen in warmem Benzol und Ausfällen mit Benzin (70—100° C) gereinigt wird. Das Benzoat ist schwach gelblich, amorph; auch seine Analysen stimmten nicht untereinander. Durch Reduktion mittels Zinkpulver in alkoholisch-wäßriger Lösung entfärbt sich die Substanz ohne aber ein einheitliches Produkt zu geben, da es an der Luft verharzt. Die reduzierte Substanz ist in Alkalien farblos löslich. Über die Zusammensetzung dieser Substanz sind wir uns noch nicht im klaren.

Paraoxyphenylphthalid (III)

1 g Phthalaldehyd, 1,4 g Phenol und 2,5 g Phosphorsäure werden auf dem Wasserbad höchstens 30 Minuten erhitzt. Das mit warmem Wasser gewaschene Produkt wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert; Schmp. 148° C. In Alkalien farblos löslich*).

3,260 mg Subst.: 8,850 mg CO_2, 1,290 mg H_2O.

Ber.	C 74,84	H	4,42
Gef.	„ 74,04	„	4,42

2-Nitro-4′,4″-dioxytriphenylmethan (VI)

10 g Orthonitrobenzaldehyd, 12 g Phenol und 14 g Phosphorsäure werden 3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Das

*) Anmerkung: Das Rohprodukt löst sich in Alkalien mit rötlicher Farbe, die durch Säuren verschwindet. Dieses läßt uns vermuten, daß sich bei dieser Synthese spurenweise auch Phenolphthalein bildet.

Rohprodukt löst man in 20 prozent. Alkalilauge, verdünnt auf etwa 3 Liter mit Wasser und fällt unter ständigem Umrühren mit Salzsäure. Man filtriert und wäscht den Niederschlag mit Wasser neutral. Nach 2—3 maliger Wiederholung dieser Operation erhält man die Substanz rein; Ausbeute etwa 70%. Sie stellt eine braune, amorphe Substanz vor mit ungenauem Schmp. bei 92° C, leicht löslich mit roter Farbe in Alkohol, Äther, Essigester, Aceton, Eisessig; schwer löslich in Benzol. Die rote Lösung in Alkalien wird durch Zugabe von Alkohol intensiv grün fluorescierend. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit intensiv roter Farbe.

4,120, 3,660 mg Subst.: 1,069, 0,955 cg CO_2, 0,181, 0,169 cg H_2O. — 7,510 mg Subst.: 0,31 ccm N (18°, 729 mm).

Ber.	C 71,01	H 4,67	N 4,36
Gef.	„ 70,77, 71,16	„ 4,91, 5,16	„ 4,55

Synthese durch Diazotierung von 2-Nitro-4′,4″-diaminotriphenylmethan. 1 g 2-Nitro-4′,4″-diaminotriphenylmethan[15]) wird in verdünnter Schwefelsäure (1 ccm konz. Schwefelsäure + 5 ccm Wasser) in der Wärme gelöst. Man kühlt mit Eis und gibt tropfenweise eine Lösung von 0,5 g Natriumnitrit in 4 ccm Wasser zu — die Temperatur soll nicht über + 5° C steigen. — Man erhitzt auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung. Der Niederschlag wird filtriert, in verdünnten Alkalien gelöst und mit verdünnter Salzsäure ausgefällt. Die erhaltene Substanz ist identisch mit der weiter oben angeführten.

3,665 mg Subst.: 9,505 mg CO_2, 1,610 mg H_2O. — 6,460 mg Subst.: 0,26 ccm N (22°, 738 mm).

Ber.	C 71,01	H 4,67	N 4,36
Gef.	„ 70,73	„ 4,91	„ 4,37

2-Nitro-4′,4″-dioxyacetyltriphenylmethan (VIII)

2 g 2-Nitro-4′,4″-dioxytriphenylmethan (VI) werden mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und 4 Tropfen konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 20 Minuten lang erhitzt. Nach dem Erkalten gießt man die Flüssigkeit in 200 ccm Wasser. Nach Zugabe einer NaCl-Lösung fallen braune Flocken aus. Der Niederschlag wird durch Lösen in Methylalkohol und Ausfällen mittels Wasser und Kochsalzlösung gereinigt. Es ist

angezeigt mit verdünnten Lösungen zu arbeiten. Gelbliches, amorphes Pulver mit unscharfem Schmelzpunkt.

1,0730 cg Subst.: 0,33 ccm N (18°, 744 mm).

Ber. N 3,45 Gef. N 3,46

2-Nitro-4′,4″-Dioxybenzoyltriphenylmethan (IX)

3 g 2-Nitro-4′,4″-dioxytriphenylmethan (VI) werden in 90 ccm 10proz. NaOH mit 8 ccm Benzoylchlorid geschüttelt. Nach drei Umkrystallisierungen aus viel 96 prozent. Alkohol hat das Produkt den Schmp. 155° C (unscharf).

Amorphes, gewöhnlich gelblich-braunes, bisweilen schwach gelbliches Pulver. Leicht löslich in Benzol in der Kälte mit rot-brauner Farbe und grüner Fluorescenz; wird durch Benzin ausgefällt.

4,180 mg Subst.: 1,148 cg CO_2, 0,172 cg H_2O. — 2,175 cg Subst.: 0,55 ccm N (18°, 731 mm).

Ber.	C 74,83	H 4,38	N 2,64
Gef.	„ 74,90	„ 4,60	„ 2,79

2-Nitro-4′,4″-dimethoxytriphenylmethan (X)

2 g 2-Nitro-4′,4″-dioxytriphenylmethan (VI) werden in 50 ccm 15 prozent. Natronlauge gelöst, 6 ccm Methylsulfat zugegeben und ungefähr 30 Minuten gerührt. Man filtriert und reinigt den Rückstand durch Lösen in Benzol in der Kälte und Ausfällen mittels Benzin. Amorphes, braunes, in Alkalien unlösliches Pulver.

3,133 mg Subst.: 0,828 cg CO_2, 0,150 cg H_2O.

Ber.	C 72,18	H 5,48
Gef.	„ 72,08	„ 5,35

2-Amino-4′,4″-dioxytriphenylmethan (XI)

1 g 2-Nitro-4′,4″-dioxytriphenylmethan (VI) wird in 15 ccm 96 prozent. Alkohol gelöst; man gibt 45 ccm heißes Wasser, 6 g Zinkstaub und einige Körner Calciumchlorid hinzu und kocht unter Rückfluß $1\frac{1}{2}$ Stunden lang. Die heiße Lösung wird filtriert, nach dem Erkalten setzen sich gelbe Flocken ab. Die Ausfällung wird durch Wasserzugabe und im Bedarfsfalle durch etwas Kochsalzlösung begünstigt. Das überschüssige Zink wird noch 2—3 mal mit etwas heißem Alkohol

ausgezogen und so noch etwas Substanz gewonnen. Reinigung durch Lösen in heißem Benzol und Fällen mit Benzin.

Amorphes, farbloses, in Alkalien farblos lösliches Pulver; in verdünnten anorganischen Säuren etwas schwer, leichter beim Erwärmen löslich; leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther, Essigester, Aceton, mit schwach gelber Färbung, in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe und grüner Fluorescenz. Die trockne Substanz ist stark elektrisch geladen. Schmp. 195° C (unscharf).

3,112 mg Subst.: 0,889 cg CO_2, 0,174 cg H_2O. — 1,0420 g Subst.: 0,475 ccm N (20°, 727 mm).

Ber.	C 78,32	H 5,88	N 4,81
Gef.	„ 77,91	„ 6,25	„ 4,97

2-Benzoylamino-4′,4″-dioxybenzoyl-triphenylmethan (XII)

0,5 g 2-Amino-4′,4″-dioxytriphenylmethan werden mit 2 ccm Benzoylchlorid und 20 ccm 10 prozent. Natriumhydroxydlösung geschüttelt. Das mit Wasser und verdünntem Ammoniak gewaschene Rohprodukt wird mit heißem 96 prozent. Alkohol ausgezogen (ungelöst bleibt eine zähe Masse). Aus der Lösung wird mit Wasser die Reinsubstanz als ein farbloses, amorphes Pulver ausgefällt; Schmp. bei 110° C.

3,260 mg Subst.: 0,953 cg CO_2, 0,142 cg H_2O. — 1,884 cg Subst.: 0,41 ccm N (17°, 741 mm).

Ber.	C 79,60	H 4,80	N 2,32
Gef.	„ 79,74	„ 4,84	„ 2,44

3-Nitro-4′,4″-dioxytriphenylmethan (XIII)

Man geht bei der Synthese wie im vorher beschriebenen Falle vor (VI). Die Substanz wird durch Lösung in Alkalien und Fällen mittels Säuren gereinigt (verdünnte Lösungen!). Ausbeute ungefähr 50%. Amorphes, weiß-rötliches Pulver vom Schmp. 90—91° C. In Alkalien löst es sich mit gelber Farbe; leicht löslich in kaltem Alkohol, Aceton, Essigester, Eisessig mit gelber Farbe; etwas schwerer in Benzol. Die alkoholische Lösung zeigt nach Zugabe von Alkalien eine grüne Fluorescenz. Die Reinigung der Substanz kann auch zweckmäßig durch

Lösung in kochendem Benzin, woraus sie dann beim Erkalten in Form von weißen Flocken ausfällt, ausgeführt werden.

3,910 mg Subst.: 1,013 cg CO_2, 0,175 cg H_2O. — 1,5315 cg Subst.: 0,61 ccm N (21°, 728 mm).

Ber.	C 71,01	H 4,67	N 4,36
Gef.	„ 70,66	„ 5,00	„ 4,34

3-Nitro-4′,4″-dioxybenzoyltriphenylmethan (XIV)

1 g 3-Nitro-4′,4″-dioxytriphenylmethan (XIII) wird mit 30 ccm 10 prozent. NaOH-Lösung und 3 ccm Benzoylchlorid umgesetzt. Reinigung durch Umkrystallisieren aus viel 96 prozent. Äthylalkohol. Farbloses, amorphes Pulver vom Schmp. gegen 89° C; in Alkalien unlöslich.

2,820 mg Subst.: 0,775 cg CO_2, 0,116 cg H_2O. — 2,299 cg Subst.: 0,56 ccm N (21°, 732 mm).

Ber.	C 74,83	H 4,38	N 2,64
Gef.	„ 74,95	„ 4,60	„ 2,73

3-Nitro-4′,4″-dimethoxytriphenylmethan (XV)

Ähnliche Darstellung wie bei (X). Amorphes, schwach gelbliches Pulver aus Methylalkohol vom Schmp. 70° C.

3,720 mg Subst.: 0,983 cg CO_2, 0,193 cg H_2O. — 4,140 mg Subst.: 0,168 ccm N (21°, 728 mm).

Ber.	C 72,18	H 5,48	N 4,01
Gef.	„ 72,07	„ 5,80	„ 4,42

3-Amino-4′,4″-dioxytriphenylmethan (XVI)

Ähnliche Darstellung wie bei (XI). Die Substanz wird in 96 prozent. Alkohol in der Wärme gelöst und mit Wasser gefällt. Amorphes, schwach gelbliches Pulver vom Schmp. 114° C (u. Zers.). Leicht löslich in Äthylalkohol, schwerer in Benzol; in kalten Alkalien mit schwach gelblicher Farbe, in lauwarmer konz. Salzsäure löslich, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich.

2,380 mg Subst.: 0,665 cg CO_2, 0,140 cg H_2O. — 1,3675 mg Subst.: 0,59 ccm N (21°, 736 mm).

$C_{19}H_{17}NO_2 + C_2H_5OH$	Ber.	C 76,39	H 6,41	N 4,45
	Gef.	„ 76,20	„ 6,59	„ 4,75

3-Benzoylamino-4′,4″-dioxybenzoyl-triphenylmethan (XVII)

Ähnliche Darstellung wie bei (XII). Wird durch Lösen in heißem 96 prozent. Äthylalkohol und Fällen mittels Wasser gereinigt.

2,720 mg Subst.: 0,771 cg CO_2, 0,126 cg H_2O. — 1,1340 cg Subst.: 0,25 ccm N (20°, 732 mm).

$C_{40}H_{29}NO_5 + H_2O$	Ber. C 77,27	H 5,03	N 2,25
	Gef. „ 77,31	„ 5,18	„ 2,42

4-Nitro-4′,4″-dioxytriphenylmethan (XVIII)

Ähnliche Darstellung wie bei (VI) und (XIII). Gereinigt wird durch Lösung in Alkalien und Fällen mit Säuren (verdünnte Lösungen). Amorphes, schwach gelbliches Pulver vom Schmp. 130° C (unter vorhergehender Sinterung). Verdünnte alkalische Lösungen haben gelbe Färbung. Leicht löslich in Aceton, Alkohol, Äther, Eisessig, schwerer in Benzol und Xylol mit gelber Farbe. In konz. Schwefelsäure mit roter Farbe löslich.

3,410 mg Subst.: 0,8855 cg CO_2, 0,1430 cg H_2O. — 1,250 cg Subst.: 0,53 ccm N (15°, 727 mm).

Ber. C 71,01	H 4,67	N 4,36
Gef. „ 70,82	„ 4,70	„ 4,71

4-Nitro-4′,4″-dioxybenzoyltriphenylmethan (XIX)

Ähnliche Darstellung wie bei (IX) und (XIV). Reinigung durch Lösung in Benzol und Fällen mit Benzin. Farbloses, amorphes Pulver, leicht löslich in Benzol, schwerer in 96-prozent. Alkohol. Schmelzpunkt ungenau.

4,440 mg Subst.: 1,2090 cg CO_2, 0,1705 cg H_2O. — 1,4140 cg Subst.: 0,36 ccm N (24°, 736 mm).

Ber. C 74,83	H 4,38	N 2,64
Gef. „ 74,26	„ 4,29	„ 2,84

4-Nitro-4′,4″-dimethoxytriphenylmethan (XX)

Ähnliche Darstellung wie bei (X) und (XV). Reinigung durch Umkrystallisierung aus 96-prozent. Alkohol. Ein amorphes, weiß-rötliches Pulver, unlöslich in Alkalien, leicht löslich in Äther. Schmelzpunkt unscharf.

3,460 mg Subst.: 0,918 cg CO_2, 0,172 cg H_2O. — 1,009 cg Subst.: 0,41 ccm N (24°, 725 mm).

Ber.	C 72,18	H 5,48	N 4,01
Gef.	„ 72,36	„ 5,56	„ 4,36

4-Amino-4′,4″-dioxytriphenylmethan (XXI)

Ähnliche Darstellung wie bei (XI) und (XVI). Reinigung durch Lösung in Alkohol und Fällen durch Wasser. Amorphes, farbloses Pulver, das bei 110° schmilzt. Leicht und farblos löslich in Alkalien und verdünnten Säuren. Die alkalischen Lösungen werden bei längerem Stehen an der Luft rot. Schwer löslich in Benzol.

3,055 mg Subst.: 0,8770 cg CO_2, 0,1640 cg H_2O. — 1,240 cg Subst.: 0,55 ccm N (20°, 728 mm).

Ber.	C 78,32	H 5,88	N 4,81
Gef.	„ 78,29	„ 6,00	„ 4,85

4-Benzoylamino-4′,4″-dioxybenzoyl-triphenylmethan (XXII)

Darstellung wie in den Fällen (XII) und (XVII). Reinigung durch Lösung in Benzol und Fällen mit Benzin. Löslich in kochendem 96-prozent. Alkohol, fällt nach Wasserzusatz in Form weißer Flocken aus. Amorphes, farbloses, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln lösliches Pulver. Schmelzpunkt unscharf.

3,740 mg Subst.: 1,0850 cg CO_2, 0,160 cg H_2O. — 1,1150 cg Subst.: 0,23 ccm N (22°, 724 mm).

Ber.	C 79,60	H 4,80	N 2,32
Gef.	„ 79,12	„ 4,78	„ 2,28

4-Nitro-4′-oxyfuchson (XXIII)

4-Nitro-4′,4″-dioxytriphenylmethan (XVIII) wird in 25proz. Kalilauge gelöst. Die anfangs hellgelbe Lösung wird nach 24 Stunden intensiv rotbraun. Man verdünnt und fällt mit Salzsäure eine carminrote Substanz aus, die trocken grünen, metallischen Glanz besitzt. Das Pulver ist in der Kälte leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Äther, mit intensiv roter Farbe, sehr schwer in Benzol selbst beim Erhitzen. Die schwefelsaure Lösung hat rote Färbung. In Alkalien mit intensiv

violetter Farbe löslich. Analyse der im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrockneten Substanz:

3,210 mg Subst.: 0,797 cg CO_2, 0,137 cg H_2O. — 0,5680 cg Subst.: 0,23 ccm N (20°, 736 mm).

Ber.	C 67,63	H 4,48	N 4,15
Gef.	„ 67,71	„ 4,77	„ 4,47

Durch längeres Trocknen im Vakuum bei 110° C zeigt die Analyse den Verlust von 1 Mol. Wasser an:

3,510 mg Subst.: 0,9150 cg CO_2, 0,139 cg H_2O.

Ber.	C 71,45	H 4,10
Gef.	„ 71,09	„ 4,43

4-Nitro-4′-oxybenzoylfuchson (XXIV)

Man benzoyliert 4-Nitro-4′-oxyfuchson (XXIII) nach der Baumann-Schottenschen Methode. Reinigung durch Umkrystallisieren aus 96-prozent. Alkohol. Amorphes, gelbliches Pulver, leicht löslich in heißem 96-prozent. Alkohol, sehr leicht in kochendem Benzol. Schmelzpunkt ungenau.

4,290 mg Subst.: 1,1620 cg CO_2, 0,168 cg H_2O. — 1,116 cg Subst.: 0,36 ccm N (16°, 731 mm).

Ber.	C 73,74	H 4,04	N 3,31
Gef.	„ 73,87	„ 4,38	„ 3,59

Durch Reduktion des ähnlich wie bei (XI) dargestellten 4-Nitro-4′-oxyfuchsons (XXIII) erhält man 4-Amino-4′,4″-dioxytriphenylmethan (XXI).

3,910 mg Subst.: 0,17 ccm N (19°, 731 mm).

Ber.	N 4,81	Gef. N 4,79

woraus durch Benzoylierung das Tribenzoylderivat entsteht (XXII).

4,090 mg Subst.: 1,188 cg CO_2, 0,168 cg H_2O. — 8,300 mg Subst.: 0,185 ccm N (18°, 731 mm).

Ber.	C 79,60	H 4,80	N 2,32
Gef.	„ 79,22	„ 4,59	„ 2,46

Mitteilung aus dem Laboratorium des Versuchswerkes „A“ des Trustes für seltene Metalle zu Moskau

Quantitative spektroskopische Schnellbestimmungsmethode der Metalle

I. Mitteilung:

Lithiumbestimmung

Von **A. P. Snessarew**

(Eingegangen am 4. Juli 1934, gekürzt eingegangen 2. Oktober 1934)

Für die eine sichtbare Spektrallinie aufweisenden Elemente existiert eine minimale Konzentration Co, bei der die Linie noch sichtbar ist. Bei geringeren als Co-Konzentrationen, aber sonst gleichen Bedingungen ist die Linie nicht sichtbar. Hierauf ist die quantitative Lithiumbestimmung basiert. Voraussichtlich wird man auf diese Weise jedes, eine kennzeichnende Linie aufweisende Element bestimmen können. Der Erfolg ist bedingt durch die Standardisation der Apparatur und der Arbeitsbedingungen.

Die Vorteile dieses Verfahrens sind:

1. Die Bestimmungen sind nicht zahlreich und dabei äußerst einfach, so daß sie auch von einem wenig geübten Chemiker durchgeführt werden können.

2. Die Bestimmung erfordert wenig Zeit (2—3 Stunden, wenn man eine Lithiumlösung hat, und ungefähr 8 Stunden, wenn es sich um ein schwer lösliches Mineral handelt).

3. Es ist nicht notwendig, die Elemente voneinander zu trennen.

4. Die Apparatur ist äußerst einfach; sie besteht aus einem Spektroskop und einer Platinspirale (gewöhnlich kann sogar ein Handspektroskop angewandt werden).

Die Nachteile der Methode sind: die Subjektivität und verhältnismäßig geringe Genauigkeit; diese dürften aber in Bälde überwunden werden.

Die quantitative Spektralbestimmung kann auch ohne die Feststellung der Grenzkonzentration Co durchgeführt werden. In diesem Falle erfordert die Bestimmung nur einige Minuten. Hierbei geht man von folgender Überlegung aus: einer gewissen Konzentration entspricht eine Spektrallinie von gewisser Intensität, die aufhört, sichtbar zu sein, wenn eine Lichtquelle genügender Kraft vor das Spektroskop gestellt wird. Die minimal dafür genügende Lichtkraft dient als Maß für die Konzentration[1]). Entsprechende Mitteilung folgt.

Experimenteller Teil

1. Bestimmung der minimalen Konzentration Co

0,1 g reines Lithiumsalz wird in 1 Liter destilliertem Wasser gelöst. Zu der Lösung wird eine gewisse Menge der in dem zu analysierenden Material befindlichen Beimischungen hinzugefügt, um deren Einfluß auf die Sichtbarkeit der Linie berücksichtigen zu können.

Ein abgemessener Teil dieser Lithiumlösung wird systematisch mit destilliertem Wasser verdünnt. Mit Hilfe einer Platinspirale von 3—5 Windungen und von 0,5 mm Drahtdicke wird eine gewisse Menge Lösung genommen und in einem Abstand von 25 mm von der Kegelspitze der Bunsenflamme getrocknet. Sodann wird die Spirale in die Flamme, und zwar 1 cm über dem inneren farblosen Kegel, eingeführt und durch das Spektroskop beobachtet.

Durch allmähliches Verdünnen wird die Konzentration Co erreicht, bei der die Linie kaum noch sichtbar ist und rasch verschwindet. Das Lösungsvolumen wird festgestellt, und zwar wiederholt, indem man die Lösung verdünnt und einengt, wobei das Verschwinden und Erscheinen der Linie durch das Spektroskop beobachtet wird. Die Versuche ergaben für Co den Wert 0,0000010728 g in 1 ccm.

---

[1]) Von K. A. Snessarew vorgeschlagen.

2. Bestimmung des Lithiumgehaltes in einer Lösung unbekannter Konzentration

Eine abgemessene Probe wird verdünnt oder eingeengt bis die Konzentration Co festgestellt ist.

Wesentlich ist, daß alle Manipulationen — das Entnehmen der Probe mit der Spirale, das Einführen der Probe in die Flamme — genau in derselben Weise durchgeführt werden, wie es bei der Standardlösung geschah.

Von Zeit zu Zeit muß die Sichtbarkeit der Linie der zu untersuchenden Lösung und der Linie der Standardlösung verglichen werden, und nur, wenn diese Linien genau gleich sind, kann die Konzentration Co als erreicht betrachtet werden.

Beispiele

a) Standardisierung des Spektroskops. 0,0680 g garantiert chemisch reines Lithiumsulfat werden in 1 Liter destilliertem Wasser gelöst. 100 ccm dieser Lösung bis zu 1 Liter verdünnt. Von dieser zweiten Lösung 100 ccm abgefüllt. Hierin waren 0,00008582 g Lithium enthalten. Die Verdünnung war damit über die Grenze der Sichtbarkeit hinaus gegangen; die Lösung wurde daher eingeengt und bei 80 ccm die Linie beobachtet.

Die Sichtbarkeitsgrenze der Linie entspricht 0,0000010728 g Lithium in 1 ccm Lösung.

b) Bestimmungen. Eine eine helle Linie aufweisende Lithiumsalzlösung von unbekannter Konzentration wird auf 1 Liter gestellt. 10 ccm von dieser Lösung werden auf 1 Liter verdünnt. Von der zweiten Lösung werden 100 ccm genommen und bis zum Verschwinden der Linie verdünnt. Sodann wird die Lösung bis zum Wiedererscheinen der Linie eingeengt und 100 ccm abgemessen. Es wurde gefunden:

$$0{,}0000010728 \times 100 \times 10 \times 100 = 0{,}1073 \text{ g Lithium.}$$

Die zu untersuchende Lösung enthielt 0,1058 g Lithium.

2. Folgende Tabelle enthält einige nebeneinander nach dem Goochschen[1]) und dem Spektralverfahren festgestellte Werte:

[1]) Proceed. Amer. Acad. Arts Sciences 22 (N. S. 14), 177.

Nach Gooch	0,0029	0,0066	0,1900	0,0059	0,0111	0,1057	1,0586	0,0029
Nach dem Spektralverfahren	0,0030	0,0069	0,1850	0,0064	0,110	0,1174	1,0974	0,0031

Nach Gooch	0,8463	0,1785	0,0170	0,0450	0,0109	0,0633	0,0732
Nach dem Spektralverfahren	0,8435	0,1813	0,0185	0,0459	0,0112	0,0693	0,0758

3. In vier Lösungen wurde nach dem Spektralverfahren der Lithiumgehalt bestimmt.

Lösungen	1	2	3	4	Summe
enthielten	0,005 370	0,001 948	0,001 980	0,000756	0,010 054

Diese vier Lösungen wurden zusammengemischt und der Lithiumgehalt wieder bestimmt. Es wurden 0,011 240 g Lithium gefunden.

4. In ein und derselben Lösung wurde von verschiedenen Analytikern eine Reihe von Bestimmungen gemacht.

Es wurde gefunden: 0,0260, 0,0270, 0,0278, 0,0250 g Lithium.

Die Lösung enthielt 0,0268 g Lithium.

An der Arbeit beteiligten sich: Ing. P. J. Assoskow und die Laboranten: M. J. Semenowa, E. W. Sitnikowa, W. W. Sajina und N. N. Rosanow.

Moskau, 15. September 1934.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Eigenfarbe und Halochromie einiger tieffarbiger, aromatischer Fünfringketone

(Heteropolare, XXIV[1])

Von **W. Dilthey, O. Trösken, K. Plum** und **W. Schommer**

(Eingegangen am 17. Oktober 1934)

Eigenfarbe

Tetraphenylcyclopentadienon (Formel 1 der Tabelle) bildet bekanntlich dunkle Krystalle, die einen schwarz-violetten Strich geben. In indifferenten Lösungsmitteln löst es sich dunkel violett-rot. Bei Betrachtung unter dem Mikroskop erkennt man, daß das Licht rot durchscheint bei relativ geringer Farbintensität. Fällt man den Körper aus einer Pyridinlösung mit Wasser rasch aus, so erscheinen die amorphen Flocken nur schwach violettrot.

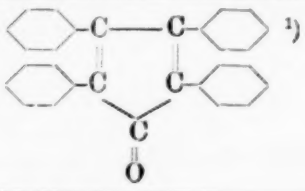
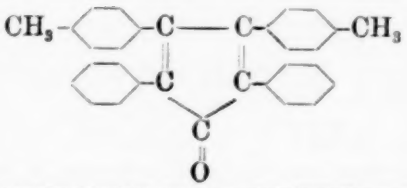
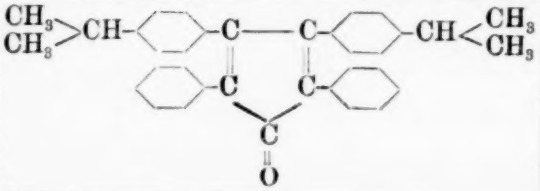
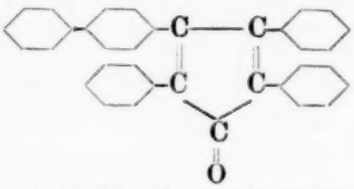
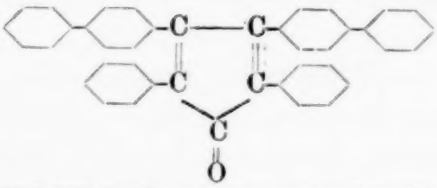
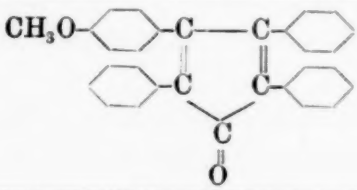
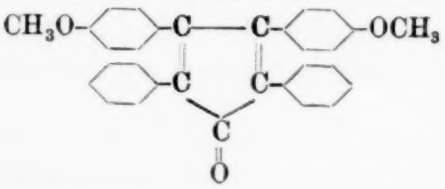
Jede Veränderung, die mit dem Körper am Fünfring oder an der CO-Gruppe[2]) vorgenommen wird, bewirkt Farblosigkeit, sei es nun, daß Wasserstoff, Wasser, Halogenwasserstoff oder Halogen aufgenommen wird — stets tritt völlige Entfärbung ein. Die Farbe beruht daher auf den beiden Äthylenlücken und auf der CO-Gruppe zusammen.

Bei Substitution in den Benzolkernen jedoch bleibt die Farbe erhalten, so daß der Einfluß solcher Substitution auf die Farblage ermittelt werden konnte. Die folgende Tabelle enthält eine Reihe von Substitutionsprodukten des roten Ketons, die Substituenten in p-Stellung der Benzilkomponente enthalten.

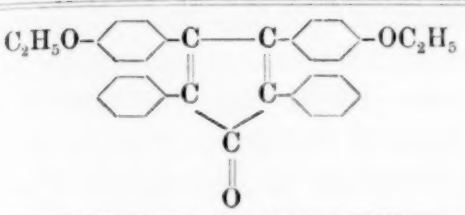
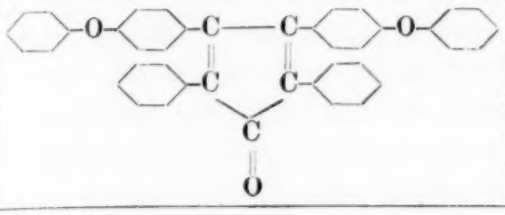
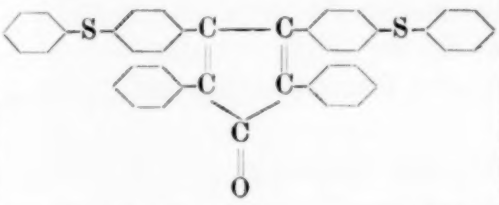
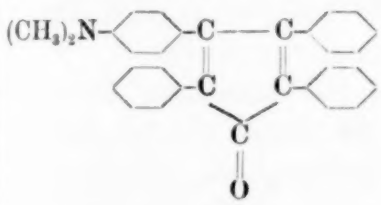
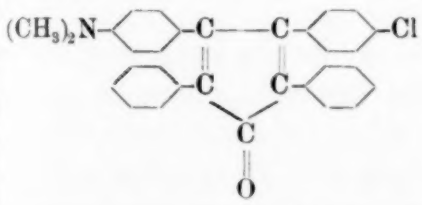
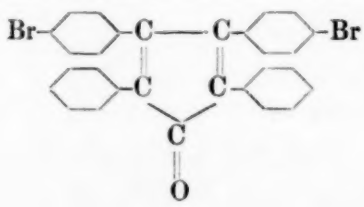
---

[1]) XXIII. Mitteilung: Dies. Journ. [2] **139**, 1 (1933).

[2]) Ausgenommen ist der Ersatz des Sauerstoffs durch andere zweiwertige Reste, z. B. = NR, hierbei bleibt die tiefe Farbe bzw. vertieft sich noch.

		Fp.	Eigenfarbe der Krystalle	Farbe in Benzol	Farbe in konz. H_2SO_4
1	 [1]	217 bis 218°	schwarz; durchscheinend dunkelrot Strich: schwarz	rot-violett-stichig	violett-blau nach 5 Stdn. entfärbt
2		218 bis 219°	schwarz; durchscheinend dunkelrot Strich: schwarz, etwas roter als 1	rot, etwas gelb-stichiger als 1	blau-violett nach 5 Stdn. grünlich
3		214°	schwarz; durchscheinend dunkelrot Strich: schwarz, viel roter als 2	rot, von 1 nicht zu unterscheiden	blau-violett (etwas roter als 2) nach 5 Stdn. entfärbt
4		215°	grünlich-schwarz Strich: schwarz-braun	gelbrot	blau-grün nach 24 Stdn. verblaßt
5		258 bis 259°	grün-schwarz Strich: schwarz	gelbrot	blau-grün nach 24 Stdn. verblaßt
6		213 bis 214°	schwarz-braun Strich: schwarz-braun	gelbrot	violett-rot
7		222 bis 223°	braun-schwarz Strich: braun	gelb-orange bräunlicher Ton	violett-rot von 6 kaum zu unterscheiden

[1]) W. Dilthey u. F. Quint, dies. Journ. [2] 128, 139 (1930).

		Fp.	Eigenfarbe der Krystalle	Farbe in Benzol	Farbe in konz. H_2SO_4
8		198 bis 199°	grünlich-schwarz Strich: grünlich-schwarz	gelborange (bräunlich. Ton) etwas gelber als 7	violett-rot etwas roter als 6
9		219 bis 220°	bräunlich-schwarz Strich: braun	gelborange etwas roter als 8	violett-blau wie 1
10		199°	feine Nadeln braun Strich: gelb-braun	orangegelb gelber als 9	grün-blau
11		220 bis 221°	schwarz (wie Graphit) Strich: grünlich-schwarz	braun grünstich. (intensive Farbe)	violett nach 5 Stdn. gelb
12		230 bis 231°	schwarz Strich: schwarz wie 11	braun grünstichig wie 11	blau nach 2 Stdn. schmutzig grün; nach 5 Stdn. gelb
13		244 bis 245°	violett-schwarz Strich: schmutzig-violett	rot (violett-stichiger als 1)	violettstichig blau (blauer als 1) nach 24 Stdn. blau-rötlich

Je feiner die Krystalle sind, desto heller ist ihre Farbe. Die Halochromie der Methoxy-Phenoxy-, Phenthiolkörper ist tagelang haltbar.

Für die Farbe bedeutet es nicht viel, wenn Methyl-(2) oder Isopropyl (3)-Gruppen eingeführt werden. Wenn überhaupt, dann ist ein leichter hypsochromer Effekt der Substitution bemerkbar, was bei der Lösungsfarbe in Benzol auch angedeutet ist. Stärker hypsochrom wird der Effekt bei Substitution durch Phenyl (4, 5), oder besonders durch Gruppen mit stärkerer auxochromer Eigenschaft wie Methoxyl (6, 7), Äthoxyl (8), bei denen, weniger bei den festen Körpern als besonders bei den Lösungen in Benzol, deutlich die hypsochrome Wirkung zu sehen ist. Die Äthoxylverbindung (8) löst sich in Benzol nur noch gelborange. Dieser gelborange Ton wird nur sehr schwach bathochrom beeinflußt durch Phenoxy- (9) oder gar Phenthiol- (10) Gruppen. Zusammenfassend kann man sagen: Positivierende Gruppen wirken in p-Stellung der Benzilkomponente hypsochrom. Dasselbe ist auch der Fall bei der Substitution durch Brom (13), das sich also hier wie ein positivierendes Auxochrom verhält.

Die vorwiegend hypsochrome, aber im ganzen geringe Wirkung in para-Stellung der Benzilkomponente eingeführter Gruppen gab Veranlassung, einen Vergleich mit Benzil und den entsprechend substituierten Benzilderivaten zu suchen.

Hier treffen wir auf ganz analoges Farbverhalten. Während Benzil deutlich gelb ist, nimmt die Farbe ab bei Einführung von Methoxygruppen in para-Stellung, um beim 4,4′-Diäthoxybenzil (sowie übrigens auch beim 2,2′-Dimethoxybenzil) vollständig zu verschwinden.

Diese Farberscheinungen haben A. Schönberg und O. Kraemer[1]) valenzchemisch zu deuten versucht, indem sie annahmen, daß hier ähnlich wie beim roten und farblosen o-Chinon eine intramolekulare Verschiebung des Doppelbindungssystems mit Superoxydbindung der Sauerstoffatome stattfinde:

Was aber die Frage nach der Wirkung bekannter Auxochrome in unpolaren organischen Substanzen betrifft, so ist sie

[1]) Ber. 55, 1174 (1922); vgl. auch Schönberg u. Bleyberg, Ber. 55, 3753 (1922).

schon behandelt worden. Der Anstoß zu ihrer Deutung kam von Wieland und Meyer[1]), die zeigten, daß die Radikale von Malachitgrün und Krystallviolett nicht von ihrem Grundkörper verschieden sind. W. Dilthey[2]) war der erste, der darauf hinwies, daß dies in bekannten Chromogenen, wie Chalkon, Dibenzalaceton die Regel sei, und daß die starke Wirkung auf die Farbe erst in Ionen auftrete.

W. Dilthey und R. Wizinger[3]) stellten durch Beibringung reichen Materials diese Feststellung sicher, die dann nachher von Burawoy[4]) lediglich bestätigt wurde.

Das Farbverhalten des Benzils bei der Substitution läßt sich auch in Parallele setzen mit dem des Stilbens. W. Dilthey und R. Wizinger zeigten, daß die symmetrische Einführung von positivierenden Auxochromen in die Molekel des Stilbens fast ohne Wirkung auf die Farbe ist, denn 4,4'-Diamino- oder -Dioxystilbene sind farblos.

Zu derartigen Chromogenen gehört Benzil auch, was sofort einleuchtet, wenn man die beiden Äthankohlenstoffatome nicht valenzchemisch, sondern koordinationschemisch betrachtet.

Ortig sind in beiden Chromogenen die Kohlenstoffatome einfach ungesättigt. Gleichmäßig positivierende (oder auch negativierende) Substitution in beiden Kernen hat demnach auch beim Benzil wie beim Stilben keine erhebliche optische Wirkung. Wird die Substitution aber in den aromatischen Kernen entgegengesetzt gerichtet, so daß die zwischen den Kohlenstoffatomen oder in den CO-Gruppen schwach vorhandenen Dipole verstärkt werden, dann treten auch im Benzil wie im Stilben starke bathochrome Momente auf[5]).

---

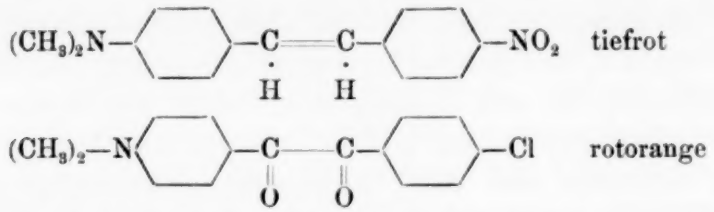
[1]) K. H. Meyer u. H. Wieland, Ber. **44**, 2557 (1911).

[2]) W. Dilthey, dies. Journ. [2] **109**, 273 (1925).

[3]) W. Dilthey u. R. Wizinger, dies. Journ. [2] **118**, 321 (1928).

[4]) Ber. **65**, 1068 (1932) u. a.

[5]) Eine valenzchemische Deutung des Farbrückgangs mit der Superoxydformel, die beim Benzil möglich ist, versagt beim Stilben und stößt bei den Fünfringketonen auf Schwierigkeiten. Koordinationschemische Betrachtung erweist sich somit auch hier der valenzchemischen überlegen.



Man sieht somit, daß die schwach hypsochrome Wirkung der Substitution in den β-Phenylkernen des Tetraphenylcyclopentadienons mit derjenigen des Benzils und auch des Stilbens harmoniert. Sie ist im allgemeinen nur sehr schwach hypsochrom, was sich besonders bei den Lösungsfarben in indifferenten Lösungsmitteln zeigt. Die hypsochrome Wirkung steigt mit der positivierenden Wirkung des Auxochroms und wird bei $-S.C_6H_5$ (10) am stärksten, wo sie auch recht auffällig an der festen Substanz erscheint. Nur an der Dimethylaminogruppe ist bei der festen Substanz weder ein hypsochromer noch ein bathochromer Effekt zu sehen, da 11 schwarz graphitähnlich ist, wobei die Einführung von Cl in den anderen Kern (12) auch in Lösung ohne sichtbare Wirkung ist.

Diese Fünfringketone können übrigens auch, wenn man sich die Bindung zwischen den C-Atomen 3 und 4 durch Wasserstoff aufgehoben denkt, als Derivate des Dibenzalacetons erscheinen. Bei diesem zeigen aber auch in p-Stellung eingeführte, positivierende Auxochrome keine wesentliche Farbwirkung, so daß auch mit Dibenzalaceton eine gewisse Analogie besteht. Diese Analogie gilt aber nur für die Eigenfarbe der Ketone, nicht aber für die Farbe ihrer Salze.

Salzfarbe (Halochromie)

Ganz anders wird das Bild bei der Halochromie. Hier zeigt sich, daß Alkylreste, Methoxy- und Äthoxy- sowie Dialkylaminogruppen, in die p-Stellungen des Benzilteils der tieffarbigen Ketone eingeführt, einen ganz deutlichen hypsochromen Effekt herbeiführen (nur C_6H_5 und $-S.C_6H_5$ wirken hier, wie immer, bathochrom). Dies stimmt nun nicht mit der Halochromie des Dibenzalacetons überein, welche durch Einführung von OR-Gruppen in die p-Stellung eines oder beider Phenylkerne bathochrom beeinflußt wird[1]).

[1]) Vgl. P. Pfeiffer „Organische Molekelverbindungen".

Aber auch mit den Farbänderungen beim Benzil ist dies nicht gleichlaufend. Denn die Halochromie des Benzils, die nur gelb ist, wird durch in p-Stellung eintretende OCH_3-, OC_2H_5-Gruppen, die die Substanz selbst farblos machen, nach Rot verschoben.

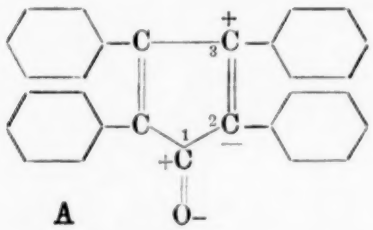
Diese Rotverschiebung der Halochromie durch Auxochrome beim Dibenzalaceton, wie beim Benzil, wird man als durchaus normal bezeichnen dürfen, denn positivierende Auxochrome üben einen besonders kräftigen bathochromen Effekt, nicht in unpolaren Körpern sondern in Ionen aus[1]). Diese Regel erleidet nun scheinbar eine Einschränkung durch die Wirkung der Auxochrome auf die Halochromie der Fünfringketone, die als hypsochrom festgestellt ist. Daß diese Ausnahme jedoch nur scheinbar ist und andere Deutung verlangt, erkennt man bei der Betrachtung der durch die Säureaddition gebildeten Ionen. Beim Dibenzalaceton sind wir gewohnt, die Salzbildung durch Aufnahme des Säure–Wasserstoffatoms am Sauerstoff der CO-Gruppe zu schreiben, wodurch das C-Atom dieser Gruppe, aber auch das dem Phenylkern benachbarte, positiviert wird. Letzteres ist auch der Fall, wenn man die Säureanlagerung an einer Äthylenlücke vornimmt. Auf diese positivierten C-Atome kommt somit das Auxochrom direkt zur Wirkung.

Beim Benzil ist es nicht anders. Auch hier muß bei der Halochromie die Positivierung eines oder beider C-Atome stattfinden, auf die dann die OR-Gruppen zur Wirkung kommen.

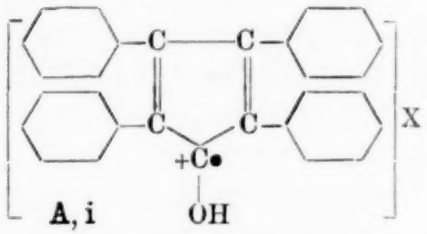
Wenn sich nun die Verhältnisse bei der Halochromie der Fünfringketone umkehren und positivierende Auxochrome hier einen hypsochromen Effekt auslösen, so wird man dies nicht als eine Ausnahme von der Regel aufzufassen haben, sondern den Schluß ziehen müssen, daß in diesem Fall dann die C-Atome 3 bzw. 4 nicht positiviert sind. Sie bzw. eins von ihnen kämen also nicht als Zentralatome des bei der Salzbildung entstehenden positiven Ions in Frage, wie dies entsprechend beim Dibenzalaceton und Benzil der Fall ist und wie es auch hier der Fall sein könnte, wenn die Induktion der Ladung sich in alternierender Weise fortsetzen würde. Es wird nämlich bei diesen Fünfringketonen durch das negative O-Atom

[1]) A. a. O.

die Elektronenverteilung so geleitet, daß zunächst einmal das C-Atom (1) der CO-Gruppe positiviert wird (Formel **A**), danach müßte dann C_2 negativiert, C_3 positiviert werden. Nicht anders wäre es bei der Halochromie (Formel **A, i**), auch hier müßte C_1 positiviert, C_2 negativiert werden.

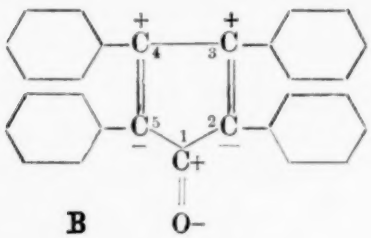


A

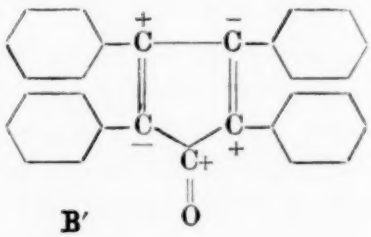


A, i

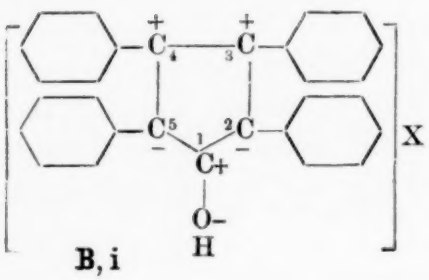
Eine alternierende Induktion mit regelmäßig abwechselnd positivem und negativem Ladungsüberschuß ist aber nur in Ringen mit gerader Gliederzahl möglich. Bei ungerader Gliederzahl im Fünfring z. B. können entweder 3 positivierte und 2 negativierte oder 2 positivierte und 3 negativierte Ringatome vorhanden sein, so daß an irgendeiner Stelle zwei gleichmäßig induzierte C-Atome benachbart sein müssen. Bei den vorliegenden Fünfringketonen bewirkt das negative O-Atom die positive Induktion des benachbarten C-Atoms und damit müssen in diesem Ring 3 positivierte C-Atome vorhanden und somit irgendwo 2 positivierte C-Atome benachbart sein. Zur Wahl stehen für die freien Ketone und die Ionen die beiden folgenden Formelbilderpaare (**B** und **B′**).



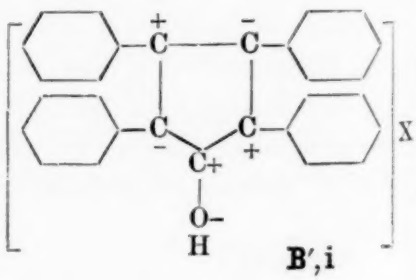
B



B′



B, i



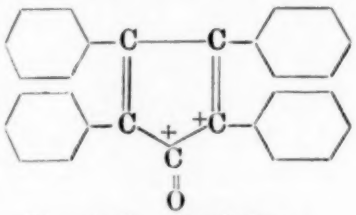
B′, i

Bei den freien Ketonen liegen die Farberscheinungen so, daß beide Formeln B und B′ in Betracht kommen können, jedenfalls sind sie nicht so deutlich, um eine von beiden ganz auszuschließen.

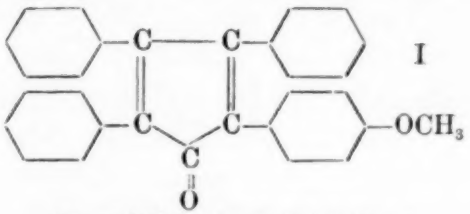
Die Farbänderungen bei der Salzbildung zeigen aber ganz klar, daß für die Ionen die Formel **B, i** mit positiviertem C_3 und C_4 abzulehnen ist und eine Formel **B′, i**, bei welcher die beiden aufeinandertreffenden positivierten C-Atome in den Stellungen 1,2- bzw. 1,5 vorliegen, allein in Betracht kommt.

Bewiesen wäre diese Auffassung allerdings erst dann, wenn es gelänge, zu zeigen, daß ein in die p-Stellung des am C-Atom 2 befindlichen Phenylkerns eingeführtes Auxochrom einen bathochromen Effekt bewirkt.

Aus diesem Grunde wurde das 2-p-Anisyl-3,4,5-triphenylcyclopentadienon (Formel I) dargestellt. Es zeigte sich seine



Eigenfarbe: dunkelrot
Halochromie: violett-blau

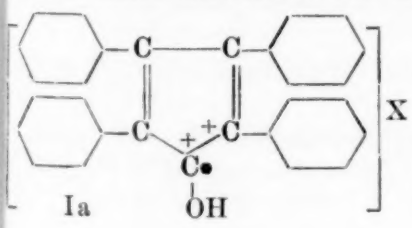


I

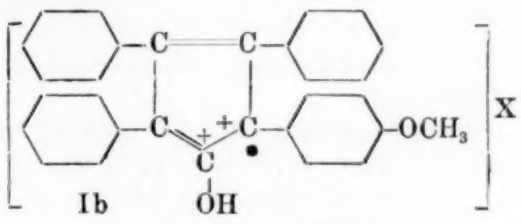
Eigenfarbe: dunkelviolett-rot
Halochromie: grünblau

Eigenfarbe und besonders seine Halochromie gegenüber derjenigen des unsubstituierten Ketons ganz entschieden im bathochromen Sinne verschoben. Die Halochromie des Tetraphenylcyclopentadienons ist violett-blau, die des 2-p-Methoxyketons jedoch grünblau!

Damit wäre nun der Beweis erbracht, daß das C-Atom 2 positiviert ist. Hiermit wäre bei der Formulierung der Salze zu rechnen und es ergäbe sich, immer unter der Voraussetzung der H-Aufnahme am Sauerstoff, außer dem bisher üblichen Formelbild **Ia** auch die Formel **Ib**. Außerdem kommt noch eine dritte Salzformel in Betracht.

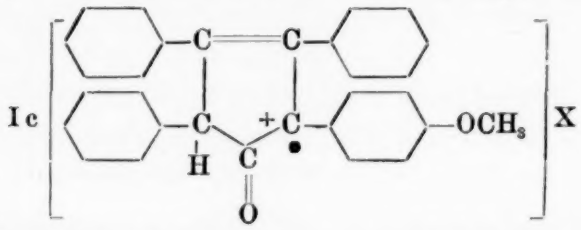


Ia



Ib

Bekannt ist, daß diese Fünfringketone sehr leicht 2,5-Additionen (Diensynthesen) zulassen[1]), ja es hat sich bei der Wasserstoffaufnahme sogar gezeigt, daß die Addition der H-Atome an die C-Atome 2 und 5 zu stabileren Dihydrokörpern führt als die auch mögliche Hydrierung der CO-Gruppe[2]). Eine Salzbildung in folgendem Sinne wäre somit durchaus möglich (Ic). Formel Ia erscheint am wenigsten wahrschein-



lich. Welche der beiden letztgenannten Salzformeln Ib oder Ic vorzuziehen ist, dürfte vorderhand schwer zu entscheiden sein, ist aber auch für die Farbe weniger wesentlich. Die Hauptsache ist, daß C-Atom 2 positiv induziert erscheint und maßgebenden Einfluß auf die Farbe und Salzfarbe ausübt.

Die in dieser Arbeit beschriebenen tieffarbigen Ketone werden nach unserer Methode[1]) in hochphenylierte Benzolabkömmlinge verwandelt, worüber später berichtet wird.

Der I. G. Farbenindustrie Frankfurt (Main) Höchst danken wir für die Überlassung von Präparaten.

Versuchsergebnisse

2,5-Diphenyl-3,4-di(4'-methylphenyl)-cyclopentadienon (Formel 2 der Tabelle)

Versetzt man eine siedende alkoholische Lösung von 2,4 g Dimethylbenzil[3]) und 2,1 g Dibenzylketon mit einigen Tropfen Natriummethylatlösung, so tritt unter Aufschäumen die Reaktion ein, wobei sich die Lösung dunkel färbt. Nachdem man 10 Minuten gekocht hat, läßt man erkalten; dabei fällt der Körper in schönen schwarzen Krystallen aus. Ausbeute 1,5 g.

---

[1]) W. Dilthey, W. Schommer u. O. Trösken, Ber. **66**, 1627 (1933) u. f.

[2]) W. Dilthey u. F. Quint, dies. Journ. [2] **128**, 139 (1930); W. Dilthey, W. Braun u. O. Trösken, dies. Journ. [2] **139**, 1 (1933).

[3]) R. Stierlin, Ber. **22**, 381 (1889).

Aus Eisessig umkrystallisiert zeigt er den Schmp. 218° bis 219°[1]).

0,1025 g Subst.: 0,3374 g CO_2, 0,0560 g H_2O.

$C_{31}H_{24}O$ (Mol.-Gew. 412)	Ber. C 90,25	H 5,87
	Gef. „ 89,95	„ 6,13

2,5-Diphenyl-3,4-di(4'-isopropylphenyl)-cyclopentadienon (Formel 3)

Nach der Vorschrift von M. Bösler[2]) stellt man das 4,4'-Diisopropylbenzil (Cuminil) durch Oxydation des Cuminoins mit Chlor dar, wobei allerdings leicht Chlorsubstitutionsprodukte entstehen. Deshalb wurde die Oxydation mit Fehlingscher Lösung folgendermaßen durchgeführt:

Zu einer siedenden alkoholischen Lösung von 3,4 g Cuminoin gibt man so lange Fehlingsche Lösung, bis die blaue Farbe bestehen bleibt. Nach dem Erkalten filtriert man das Gemisch von Cuminil mit Kupferoxydul ab. Hieraus läßt sich durch Extraktion mit Alkohol das Cuminil vom Schmp. 82° bis 84° gewinnen. Ausbeute: 2,1 g.

Das Kondensationsprodukt mit Dibenzylketon bildet rotbraune Nädelchen. Ausbeute: 63% d.Th. Aus Eisessig Fp. 214°.

0,1262 g Subst.: 0,4137 g CO_2, 0,0769 g H_2O.

$C_{35}H_{32}O$ (Mol.-Gew. 468)	Ber. C 89,70	H 6,89
	Gef. „ 89,41	„ 6,82

2,3,5-Triphenyl-4-(4-biphenyl)-cyclopentadienon (Formel 4)

Man gibt zur siedenden alkoholischen Lösung von 0,5 g 4-Phenylbenzil[3]) und 0,4 g Dibenzylketon 2 ccm einer gesättigten Natriumäthylatlösung, wobei sich die Lösung tief dunkelrot färbt. Nachdem man 5 Minuten gekocht hat, läßt man abkühlen; beim Stehen über Nacht fällt das Reaktionsprodukt in kleinen schwarzen Krystallen aus. Ausbeute: 0,5 g.

Aus Eisessig oder einer Mischung von Benzol mit Ligroin erhält man den Körper vom Schmp. 215°.

---

[1]) Die Lösungsfarben dieses und der folgenden Ketone entnehme man der Tabelle.

[2]) Ber. **14**, 325 (1881).

[3]) Gomberg u. Natta, Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 2244 (1929).

4,800 mg Subst.: 16,095 mg CO_2, 2,310 mg H_2O [1]).

$C_{35}H_{24}O$ (Mol.-Gew. 460)	Ber. C 91,26	H 5,26
	Gef. „ 91,45	„ 5,39

2,5-Diphenyl-3,4-di(4-biphenyl)-cyclopentadienon (Formel 5)

1,8 g Diphenylbenzil [2]) und 1,1 g Dibenzylketon werden in 50 ccm Alkohol aufgeschlemmt und in der Hitze mit methylalkoholischer Kalilauge 1:4 versetzt. Nachdem man etwa 10 Minuten zum Sieden erhitzt hat, ist alles in Lösung gegangen, und beim Erkalten fällt das Kondensationsprodukt krystallinisch aus. Ausbeute 2,2 g.

Das Umkrystallisieren gelingt aus einer Mischung von wenig Toluol mit Ligroin, wodurch man den Körper in schönen Nadeln vom Schmp. 258—259° erhält.

0,1052 g Subst.: 0,3545 g CO_2, 0,0523 g H_2O.

$C_{41}H_{28}O$ (Mol.-Gew. 536,23)	Ber. C 91,75	H 5,27
	Gef. „ 91,90	„ 5,56

2,3,5-Triphenyl-4-(4-anisyl)-cyclopentadienon (Formel 6) [J. ter Horst]

Das Kondensationsprodukt von 4-Methoxybenzil [3]) und Dibenzylketon fällt in schwarz-rotbraunen Krystallen aus, die nach Umlösen aus Toluol bei 213—214° schmelzen. Ausbeute 70%.

0,1024 g Subst.: 0,3259 g CO_2, 0,05 g H_2O.

$C_{30}H_{22}O_2$	Ber. C 86,9	H 5,4
	Gef. „ 86,8	„ 5,5

2,5-Diphenyl-3,4-di-(4-anisyl)-cyclopentadienon (Formel 7) [W. Schommer]

Die Kondensation von Anisil mit Dibenzylketon verläuft ohne Schwierigkeit und ergibt das Keton in schwarzroten derben Krystallen vom Schmp. 222—223°. Ausbeute etwa 90%.

---

[1]) Analyse von Dr.-Ing. A. Schöller, Berlin.

[2]) Gomberg u. Natta, a. a. O.

[3]) C. R. Kinney, Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 1595 (1929); Mac Kenzie, E. M. Luis, M. Tiffeneau u. P. Weill, Bull. Soc. chim. France **45**, 421 (1929).

0,1095 g Subst.: 0,3369 g CO_2, 0,0547 g H_2O.

$C_{31}H_{24}O_3$	Ber. C 83,78	H 5,4
	Gef. „ 83,9	„ 5,6

2,5-Diphenyl-3,4-di-(4'-äthoxyphenyl)-cyclopentadienon (Formel 8)

Zu einer siedenden Lösung von 3 g 4,4'-Diäthoxybenzil[1]) und 2 g Dibenzylketon in Alkohol gibt man 7 ccm Natriummethylatlösung. Man kocht 1 Stunde, wobei sich das Kondensationsprodukt in schönen schwarzen Krystallen ausscheidet. Ausbeute 4,5 g.

Aus Eisessig schwarze Krystalle vom Schmp. 198—199°.

0,1009 g Subst.: 0,3098 g CO_2, 0,0561 g H_2O.

$C_{33}H_{28}O_3$ (Mol.-Gew. 472,23)	Ber. C 83,86	H 5,98
	Gef. „ 83,74	„ 6,22

2,2-Diäthoxybenzil ließ sich nicht mit Dibenzylketon kondensieren[2]).

2,5-Diphenyl-3,4-di(4'-phenoxyphenyl)-cyclopentadienon (Formel 9)

Man löst 0,4 g Diphenoxybenzil[3]) und 0,2 g Dibenzylketon in der nötigen Menge heißen Alkohols auf und gibt 2 ccm methylalkoholische Kalilauge 1 : 4 hinzu. Die Lösung färbt sich unter Aufschäumen tief dunkelbraun. Nachdem man noch einige Minuten zum Sieden erhitzt hat, läßt man erkalten, wobei sich das Kondensationsprodukt in kleinen Krystallen abscheidet. Ausbeute 0,4 g.

Durch Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man die Substanz als bräunlich-schwarze Nadeln oder auch in Form derberer Tafeln, die den Schmp. 219—220° zeigen.

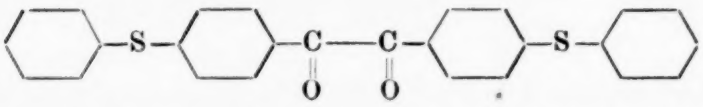
4,770 mg Subst.: 15,090 mg CO_2, 2,170 mg H_2O[4]).

$C_{41}H_{28}O_3$ (Mol.-Gew. 568,23)	Ber. C 86,59	H 4,96
	Gef. „ 86,28	„ 5,08

---

[1]) Schönberg, Ber. **55**, 3747 (1922).
[2]) Vgl. Schönberg, a. a. O.
[3]) A. Schönberg u. O. Krämer, Ber. **55**, 1190 (1922).
[4]) Analyse von Dr. Ing. Schöller, Berlin.

4,4'-Di-phenthiol-benzil,



18,6 g Diphenylsulfid und 6,4 g Oxalylchlorid werden in 120 ccm trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst. Hierzu gibt man unter guter Eiskühlung 35 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid. Es setzt sofort unter HCl-Entwicklung die Reaktion ein, wobei sich die Lösung tief violett färbt. Nachdem alles Aluminiumchlorid zugegeben ist, läßt man noch kurze Zeit in der Kälte stehen und beendet dann die Reaktion durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbad. Man zersetzt mit Eis und Salzsäure, nimmt das Reaktionsprodukt in Äther auf und trocknet die ätherische Lösung mit Calciumchlorid. Der nach dem Verdampfen des Äthers erhaltene Rückstand wird zunächst aus Ligroin und dann aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 104—105°. Ausbeute 9,5 g.

Das Diphenthiolbenzil krystallisiert in Nadeln von schwach gelber Farbe. In konz. Schwefelsäure löst es sich intensiv dunkelbraun. Die Lösung verblaßt beim Stehen nach einiger Zeit und wird bald orangegelb.

0,1329 g Subst.: 0,3554 g CO_2, 0,0510 g H_2O.

$C_{26}H_{18}O_2S_2$ (Mol.-Gew. 426)	Ber. C 73,19	H 4,26
	Gef. „ 72,93	„ 4,29

2,5-Diphenyl-3,4-di(4'-phenthiolphenyl)-cyclopentadienon (Formel 10)

Man löst 0,5 g 4,4'-Diphenthiolbenzil und 0,25 g Dibenzylketon in heißem Alkohol auf und gibt hierzu 1 ccm einer kalt gesättigten Natriummethylatlösung. Die Lösung färbt sich dabei tief dunkelrot und nach kurzem Aufkochen (2—3 Minuten) beginnen schön dunkelrote Nadeln auszufallen. Ausbeute 0,6 g.

Aus Eissessig schöne braune Nadeln vom Schmp. 199°.

0,2550 g Subst.: 0,1997 g $BaSO_4$.

$C_{41}H_{28}OS_2$ (Mol.-Gew. 600,36)	Ber. S 10,68	Gef. S 10,76

2,3,5-Triphenyl-4-(4'-dimethylaminophenyl)-cyclopentadienon (Formel 11)

Zur siedenden Lösung von 2,5 g Dimethylaminobenzil[1]) und 2,1 g Dibenzylketon in 45 ccm Alkohol gibt man 2 ccm methylalkoholische Kalilauge 1 : 4. Es tritt unter Aufschäumen Dunkelfärbung ein; nach kurzem Kochen läßt man erkalten, wobei sich das Kondensationsprodukt krystallinisch abscheidet. Ausbeute 2,3 g.

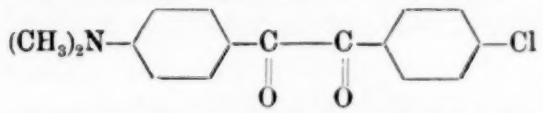
Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man den Körper in schönen schwarzroten Nädelchen, die bei 220—221° schmelzen.

0,1482 g Subst.: 0,4735 g CO_2, 0,0773 g H_2O. — 0,2283 g Subst.: 6,45 ccm N (17°, 761 mm).

$C_{31}H_{25}ON$ (Mol.-Gew. 427)	Ber. C 87,08	H 5,90	N 3,28
	Gef. „ 87,14	„ 5,84	„ 3,38

4,4'-Tetramethyldiaminobenzil ließ sich nicht mit Dibenzylketon kondensieren.

4-Dimethylamino-4-chlor-benzil,



Die Darstellung dieses Benzils erfolgte durch Oxydation von 4'-Dimethylamino-4-chlorbenzoin mit Fehlingscher Lösung[2]).

Man setzt zur siedenden Lösung von 2,4 g 4-Dimethylamino-4'-chlorbenzoin in 60 ccm Alkohol bis zur Blaufärbung Fehlingsche Lösung zu. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Erkalten extrahiert man das Benzil aus dem Gemisch mit Kupferoxydul durch Alkohol. Aus Alkohol rotorange Nädelchen. Schmp. 143—144°. Ausbeute 1,85 g.

0,1377 g Subst.: 0,3379 g CO_2, 0,0646 g H_2O.

$C_{16}H_{14}O_2NCl$ (Mol.-Gew. 287,57)	Ber. C 66,77	H 4,91
	Gef. „ 66,93	„ 5,25

[1]) H. Staudinger, Ber. 46, 3538 (1913).

[2]) H. Staudinger, Ber. 46, 3538 (1913). Während der Anfertigung der Arbeit wurde das Benzil auch von S. S. Jenkens beschrieben. Journ. Amer. Soc. 53, 3115 (1931).

2,5-Diphenyl-3-(4'-chlorphenyl)-4-(4'-dimethylamino-phenyl)-cyclopentadienon (Formel 12)

Man erhitzt eine Lösung von 1,4 g Dimethylamino-chlorbenzil und 1,1 g Dibenzylketon in Alkohol unter Zusatz von einigen Tropfen einer gesättigten Natriummethylatlösung eine Viertelstunde lang zum Sieden. Nach dem Abkühlen hat sich eine dunkle Masse abgeschieden. Ausbeute 1,35 g.

Durch Umkrystallisieren aus Eisessig gewinnt man den Körper in schönen derben Platten oder langen schwarzen Nadeln. Schmp. 227—228°.

Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist blau.

0,1924 g Subst.: 5,10 ccm N (20°, 757 mm).

$C_{31}H_{24}NOCl$ (Mol.-Gew. 461) Ber. N 3,03 Gef. N 3,08

2,5-Diphenyl-3,4-di-(4-brom-phenyl)-cyclopentadienon (Formel 13) [W. Schommer]

Das Kondensationsprodukt von 4,4'-Dibrombenzil mit Dibenzilketon wird leicht in schönen derben schwarzroten Krystallen vom Schmp. 244—245° erhalten. Ausbeute fast quantitativ.

0,1274 g Subst.: 0,2991 g CO_2, 0,0399 g H_2O.

$C_{29}H_{18}OBr_2$	Ber. C 64,2	H 3,3
	Gef. „ 64,0	„ 3,5

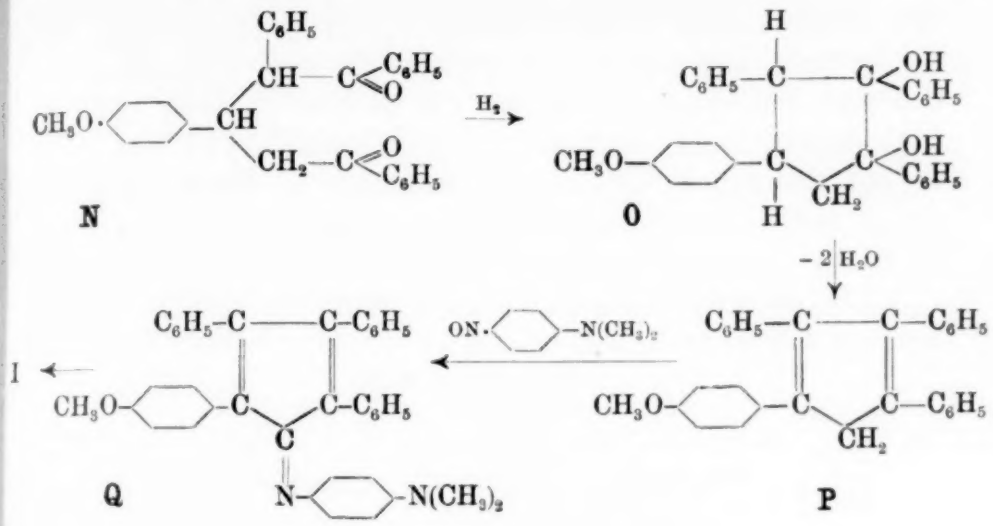
Darstellung eines in der Dibenzylketonkomponente methoxylierten Tetraphenylcyclopentadienons (u. f. K. Plum)

Während die in dem Benzilrest durch Auxochrome substituierten tieffarbigen Fünfringketone am bequemsten nach dem neuen Verfahren hergestellt wurden, bediente man sich zur Bereitung der folgenden Derivate des Verfahrens von Ziegler und Schnell[1]).

Es durchläuft zur Herstellung des 2-(p-Anisyl)-3,4,5-triphenylcyclopentadienons (I) folgende Stufen (siehe nächste Seite).

---

[1]) Ann. Chem. **445**, 266 (1925).



1,2,5-Triphenyl-3-(p-anisyl)-1,5-dioxo-pentan (Formel **N**)

25 g Anisalacetophenon und 20 g Desoxybenzoin werden in methylalkoholischer Lösung mit 10 ccm einer konz. Natriummethylatlösung versetzt. Das aus der rotgelben Lösung ölige aber bald erstarrende Kondensationsprodukt bedarf einer gründlichen Reinigung aus Benzol–Ligroin und Alkohol, bis der Schmelzpunkt von 120—135° des 35—40 g betragenden Rohproduktes auf 155° gestiegen ist und die farblosen Krystalle sich in konz. Schwefelsäure fast farblos lösen.

0,03617 g Subst.: 0,11014 g CO_2, 0,01933 g H_2O [1]).

$C_{30}H_{26}O_3$	Ber. C 82,9	H 6,0
	Gef. „ 83,0	„ 5,98

Neben diesem bei 154—155° schmelzenden 1,5-Diketon entsteht in etwa 30prozent. Ausbeute noch ein zweiter, farblose Nadeln bildender Körper, der aus den Mutterlaugen gewonnen werden kann und nach Umlösen aus Methanol bei 143—144° schmilzt. Er löst sich in konz. H_2SO_4 fast farblos.

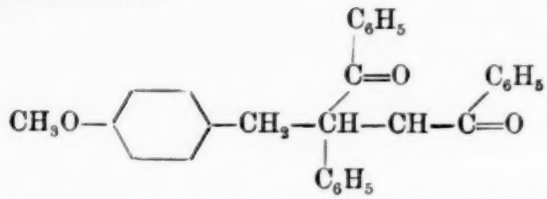
4,731 mg Subst.: 14,350 mn CO_2, 2,560 mg H_2O. — 3,141 mg Subst.: 1,775 mg AgJ.

$C_{30}H_{26}O_3$	Ber. C 82,9	H 6,0	OCH_3 7,14
	Gef. „ 82,7	„ 6,05	„ 7,46

[1]) Die Analyse verdanken wir Frl. Emmy Graef.

Der Analyse nach handelt es sich somit wahrscheinlich um ein isomeres Diketon. Da das Diketon (N) zwei asymmetrische C-Atome hat, konnte man an ein zweites Racemat denken, doch unterscheidet sich der Körper (Schmp. 144°) von dem andern (Schmp. 155°) in charakteristischer Weise dadurch, daß er nicht zum ringgeschlossenen Pinakon (O) reduziert werden kann, was bei letzterem leicht geht (vgl. weiter unten).

Die einfachste Annahme wäre nun ein Kondensationsprodukt folgender Art:



welches ein 1,4-Diketon vorstellen würde. Trotzdem die Substanz mit einem großen Überschuß an Hydroxylamin behandelt wurde, ergab sie nur ein Monoxim. Dieses bildet aus Methanol farblose Krystalle vom Schmp. 218°.

5,020 mg Subst.: 14,715 mg CO_2, 2,730 mg H_2O. — 3,509 mg Subst.: 0,098 ccm N (24,5°, 755 mm).

$C_{30}H_{27}O_3N$	Ber.	C 80,17	H 6,0	N 3,12
	Gef.	„ 79,95	„ 6,1	„ 3,2

In Betracht kämen für den Körper (144°) ferner noch ringgeschlossene Formeln, sie seien jedoch nicht weiter diskutiert, da die weitere Untersuchung der Substanz zurückgestellt werden mußte.

2,3,4-Triphenyl-5-(p-anisyl)-4,5-dioxy-cyclopentan (Formel **O**)

Dieses Pinakon wurde aus dem 1,5-Diketon (Formel **N**) durch Reduktion mit Zinkstaub in heißem Eisessig erhalten. Die Ausbeute ist, sofern man von reinem Diketon (Schmp. 155°) ausgeht, nahezu quantitativ. Wiederholtes Umlösen aus Benzol–Ligroin ergab farblose Krystalle vom Schmp. 126—127°, deren Lösung in konz. Schwefelsäure rotorange ist (vgl. den folgenden Methylenkörper)

0,0985 g Subst.: 0,2983 g CO_2, 0,0567 g H_2O.

$C_{30}H_{28}O_3$	Ber.	C 82,6	H 6,4
	Gef.	„ 82,59	„ 6,44

2-(p-Anisyl)-3,4,5-triphenyl-cyclopentadien (Formel **P**)

Das voranstehende Pinakon wurde in methylalkoholischer Lösung unter Einleitung von trockenem Chlorwasserstoff auf dem Wasserbad erhitzt. Hierbei schied sich das Cyclopentadien als gelblicher fester Körper ab, den man aus Benzol–Petroläther in hellgelben Krystallnadeln vom Schmp. 125—126° (gelbe Schmelze) erhalten kann. Die Lösung Rotorange in konz. Schwefelsäure nimmt nach einiger Zeit eine rote Fluorescenz an.

0,03068 g Subst.: 0,10103 g CO_2, 0,01641 g H_2O.

$C_{30}H_{24}O$	Ber. C 90,0	H 6,0
	Gef. „ 89,8	„ 6,0

Dimethylaminoanil des 2-(p-Anisyl)-3,4,5-triphenyl-cyclopentadienons (Formel **Q**)

Voranstehend beschriebenes Methylen wurde in Pyridin–Alkohollösung mit p-Nitrosodimethylanilin durch einige Tropfen Piperidin kondensiert. Nach 12 Stunden wurde in Wasser gegossen, das ausgeschiedene tiefbraune Anil mit Methylalkohol ausgekocht und mehrmals aus Benzol–Petroläther umkrystallisiert. Die braun-violetten Nadeln schmelzen bei 204—205° und lösen sich in konz. Schwefelsäure mit grüner, bald verblassender Farbe.

0,03545 g Subst.: 1,62 ccm N (20°, 767 mm).

$C_{38}H_{32}N_2O$	Ber. N 5,26	Gef. N 5,37

2-(p-Anisyl)-3,4,5-triphenyl-cyclopentadienon (Formel I)

Obiges Anil wurde in Methanol aufgenommen und auf dem Wasserbad mit rauchender Salzsäure versetzt. Die Verseifung erfolgt sofort unter Wärmeentwicklung. Das alsbald auskrystallisierende Keton wurde aus Benzol–Petroläther in schwarz-violetten bei 189—190° schmelzenden Krystallen erhalten, die sich in Benzol rot-violett, in konz. Schwefelsäure grünstichig blau lösen.

0,0976 g Subst.: 0,3102 g CO_2, 0,0474 g H_2O.

$C_{30}H_{22}O_2$	Ber. C 86,94	H 5,3
	Gef. „ 86,68	„ 5,4

Mitteilung aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

Über die Harzbestandteile des Ammoniakums

(I. Mitteilung)

Von **K. Kunz, H. Weidle** und **K. Fischer**

(Eingegangen am 2. Oktober 1934)

Nach einer mehr vorbereitenden Untersuchung von Tschirch und Luz[1]) über die Harzbestandteile des Ammoniakums, deren wesentliche Ergebnisse noch nicht bestätigt werden konnten, wurde zum ersten Male von Casparis und Michel[2]) aus dem alkalilöslichen Anteil des Harzes ein krystallisierter Körper, und zwar zunächst in Form einer Acetylverbindung, gewonnen. Der daraus durch Verseifung erhaltene krystallisierte Körper wurde Ammoresinol genannt und durch eine ebenfalls krystallisierte Benzoylverbindung weiter charakterisiert. Auf Grund von Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen kamen Casparis und Michel zu dem Schluß, daß das Ammoresinol die Zusammensetzung $C_{18}H_{24}O_3$, die Acetylverbindung $C_{20}H_{26}O_4$ und die Benzoylverbindung $C_{25}H_{28}O_4$ hat. Das Ammoresinol sollte eine phenolische Hydroxylgruppe, die Acetyl- und die Benzoylverbindung dementsprechend einen Acylrest enthalten. Aus Methoxylbestimmungen wurde geschlossen, daß die beiden restlichen Sauerstoffatome in Form von Methoxylgruppen vorliegen. Auf Grund der Ergebnisse der katalytischen Hydrierung wurden zwei ungesättigte Kohlenstoffdoppelbindungen im Molekül angenommen. Bei der Oxydation mit Salpetersäure wurde Styphninsäure, mit Wasserstoffsuperoxyd in Eisessig

[1]) Arch. d. Pharm. **1895**, 540.

[2]) Schweizer Apotheker-Ztg. **1924**, Sonderbeilage, 33; Pharm. Acta Helvetiae III, 25 u. 41 (1928).

γ-Resorcylsäure gefunden. Eine bei der Alkalischmelze in geringer Menge auftretende Säure konnte β-Resorcylsäure sein, ihre Bildung blieb jedoch so unsicher, daß sie bei der Diskussion einer Konstitutionsformel des Ammoresinols unberücksichtigt blieb. Bei der Zinkstaubdestillation wurden Kohlenwasserstoffe etwa von der Formel $C_{16}H_{24}$ erhalten. Weitere Abbauversuche führten zu keinem Ergebnis. In Ausdeutung ihrer Befunde schlugen Casparis und Michel als Arbeitshypothese eine Formel vor, nach der das Ammoresinol ein Derivat des Diphenyläthans darstellt, dessen einer Kern partiell hydriert ist. Die Sauerstoffatome sind auf beide Kerne verteilt.

Es ist das Verdienst von Casparis und Michel, aus dem phenolischen Anteil des Ammoniakums einen krystallisierten Bestandteil isoliert und damit die weitere Untersuchung auf eine sichere Grundlage gestellt zu haben; ferner wurden die ersten Abbauprodukte erhalten. In diesen Punkten stimmen unsere Befunde mit denen der genannten Autoren überein. Dagegen können wir ihre Vorstellungen über die Zusammensetzung des Ammoresinols und seiner Derivate nicht bestätigen.

Die Aufarbeitung des Harzes erfolgte unter etwas milderen Bedingungen und wurde vereinfacht. Das Harz wurde mit Äther erschöpfend extrahiert, der unlösliche Anteil, im wesentlichen die Gummisubstanz, betrug 31%. Der Ätherauszug wurde zuerst mit Sodalösung, dann mit Natronlauge extrahiert. Für die Gewinnung des Acetylammoresinols wurde der Sodaauszug (35%) verwendet. Der NaOH-Auszug (10%) und der im Äther zurückbleibende Neutralkörper (22%) sollen noch untersucht werden. Für die Acetylierung wurde das Produkt des Sodaauszugs nicht mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gekocht, sondern nur mit Essigsäureanhydrid stehen gelassen. Die Aufarbeitung gestaltet sich unter diesen Bedingungen sehr viel einfacher, besonders bei dem normalen Ammoniakum des Handels. Das Acetylierungsprodukt krystallisiert direkt aus, die Ausbeute entspricht den Angaben von Casparis. Die Beimengungen, die fast $^2/_3$ des gesamten Acetylierungsproduktes ausmachen und noch nicht definiert sind, lassen sich nach diesem Verfahren leicht abtrennen, während sie nach der früheren Acetylierungsmethode als in ihren Löslichkeitsverhält-

nissen vom Acetylammoresinol nicht sehr unterschiedene Schmieren anfallen und seine Reinigung sehr erschweren. Aus der erhaltenen Acetylverbindung wurde nach Casparis und Michel das Ammoresinol und die Benzoylverbindung gewonnen.

Als Grundlage für die Ermittlung der Zusammensetzung der Verbindungen diente die Untersuchung des Acetylderivates. Die Analysen stimmen am besten auf die Formel $C_{28}H_{34}O_6$, die Zusammensetzung $C_{29}H_{36}O_6$ ist jedoch noch nicht mit unbedingter Sicherheit auszuschließen. Das Molekulargewicht wurde nicht nur auf physikalischem Wege bestimmt, sondern auch aus dem Acetylgehalt und aus dem Chlorgehalt einer zu diesem Zweck hergestellten Chlorbenzoylverbindung berechnet. Die Acetylverbindung enthält zwei Acetyle, das Ammoresinol $C_{24}H_{30}O_4$, demnach zwei acylierbare Hydroxyle, die Benzoylverbindung ist ein Dibenzoyl-ammoresinol, $C_{38}H_{38}O_6$. Diese Auffassung wird weiter bewiesen durch die Darstellung einer alkalilöslichen Mono-acetylverbindung, und zwar durch partielle Verseifung des Diacetyl-ammoresinols. Von den beiden Acetylen der Diacetylverbindung wird die eine in methylalkoholischer Lösung durch Soda außerordentlich leicht abgespalten, während der Ersatz der zweiten unter diesen Bedingungen sehr langsam erfolgt. Die Zwischenstufe der Verseifung ist durch eine augenblicklich auftretende Fluorescenz gekennzeichnet, die erst bei sehr langem Stehen allmählich verschwindet.

Die bei der katalytischen Hydrierung des Diacetylammoresinols verbrauchte Wasserstoffmenge stimmt ihrem absoluten Werte nach mit den Angaben von Casparis und Michel überein, infolge des höheren Molekulargewichtes der Verbindung zeigt sie jedoch das Vorhandensein von drei reaktionsfähigen Doppelbindungen an. Damit in Übereinstimmung stehen auch die Ergebnisse der Bromaddition. Das Ammoresinol und seine Derivate sind nicht, wie Casparis und Michel angeben, gegen Brom gesättigt, sondern stark ungesättigt. Die Diacetyl- und Dibenzoylverbindung reagieren sehr rasch mit 10 Atomen Brom. Das Auftreten von 2 Mol. Bromwasserstoff zeigt an, daß neben einer Addition von 6 Atomen Brom noch eine Substitution durch 2 Atome Brom stattgefunden hat.

Die Angabe von Casparis und Michel über das Vorhandensein von zwei Methoxylen im Diacetyl-ammoresinol können wir nicht bestätigen, die Verbindung enthält überhaupt kein Methoxyl.

Das Auftreten von γ-Resorcylsäure bei der Oxydation des Diacetylammoresinols wurde bestätigt. Die bei der Alkalischmelze gebildete Säure wurde mit β-Resorcylsäure identifiziert. Weitere Abbauversuche sind im Gange. Als besonders günstig hat sich der Ozonabbau des Diacetyl-ammoresinols erwiesen. Unter den erhaltenen Produkten ist besonders wichtig ein Aldehyd, der etwa die Zusammensetzung $C_{14}H_{12}O_7$ besitzt und alle Sauerstoffatome des Ausgangskörpers enthält. Die Verbindung liefert auch beim weiteren Abbau die beiden Resorcylsäuren.

Experimenteller Teil

Diacetyl-ammoresinol

50 g der pulverisierten Droge wurden mit 2×400 ccm Äther einige Stunden auf der Maschine geschüttelt. Nach Abfiltrieren vom ungelösten Rückstand wurden die vereinigten Ätherlösungen viermal mit je 200 ccm einer 5prozent. Sodalösung ausgezogen. Aus den Lösungen wurde sofort mit Salzsäure eine gelbe, zähe Schmiere ausgefällt, die sich im Vakuum zu einer spröden, lockeren Masse aufbläht. Der gepulverte Körper (17 g) wurde in der doppelten Menge Essigsäureanhydrid gelöst. Nach 1-tägigem Stehen hatte sich die Hauptmenge des gebildeten Diacetyl-ammoresinols in krystallisierter Form abgeschieden (5,7 g). Die Mutterlauge wurde in Wasser gegossen, die zunächst schmierige Abscheidung wurde nach längerem Auswaschen fest. Beim Anreiben mit wenig kaltem Methylalkohol bleibt Diacetyl-ammoresinol in krystallisierter Form zurück, während die Beimengungen leicht in Lösung gehen. Auf diese Weise wurden weitere 1,1 g der Verbindung gewonnen. Die vereinigten Produkte lieferten nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol glänzende, weiße Prismen vom Schmp. 102°. Ausbeute 6,6 g.

3,713, 3,955 mg Subst.: 9,84, 10,50 mg CO_2, 2,45, 2,575 mg H_2O.

$C_{28}H_{34}O_6$	Ber. C 72,07	H 7,35	
	Gef. „ 72,28, 72,40	„ 7,38, 7,29	

Acetylbestimmung: 7,723, 8,540 mg Subst. verbrauchten 3,28, 3,64 ccm n/100-NaOH.

Ber. CH_3CO 18,44 Gef. CH_3CO 18,27, 18,34

Mol.-Gew.-Bestimmung: nach Rast 425, nach Beckmann 485, umgerechnet aus dem Chlorgehalt der Dichlorbenzoylverbindung: 480. Ber. 466.

Monoacetyl-ammoresinol

0,3 g Diacetylammoresinol wurden in 20 ccm Methylalkohol gelöst und darauf unter Schütteln 25 Tropfen einer 2 n-Sodalösung zugegeben. Es tritt sofort eine violettblaue Fluorescenz auf. Nach einigen Minuten, wenn der beim Eingießen einer Probe in Wasser auftretende Niederschlag sich in verdünnter Natronlauge vollständig löst, wird die Lösung langsam mit der doppelten Menge Wasser verdünnt. Das Monoacetyl-ammoresinol scheidet sich infolge Hydrolyse des Alkalisalzes rasch in Form feiner, flimmernder Nädelchen aus. Der Körper ist nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol rein. Schmp. 129—130°. Ausbeute 0,21 g. Die Verbindung ist im Gegensatz zum Diacetyl-ammoresinol in verd. NaOH löslich; die Lösungen der Alkalisalze, nicht aber die der freien Verbindung in organischen Lösungsmitteln, fluorescieren.

4,696 mg Subst.: 12,690 mg CO_2, 3,220 mg H_2O.

$C_{26}H_{32}O_5$	Ber. C 73,54	H 7,60
	Gef. „ 73,70	„ 7,67

Acetylbestimmung: 8,068 mg Subst. verbrauchten 1,96 ccm n/100-NaOH.

Ber. CH_3CO 10,14 Gef. CH_3CO 10,45

Ammoresinol

3 g Diacetyl-ammoresinol wurden in 40 ccm 6 prozent. alkoholischer Kalilauge gelöst und 3 Minuten auf 60° erwärmt. Die zunächst auftretende Fluorescenz ist dann verschwunden und eine Probe bleibt beim Eingießen in viel Wasser klar. Die Lösung wird darauf in überschüssige 1-prozent. Salzsäure eingegossen und über Nacht stehen gelassen. Das zunächst milchig ausgeschiedene Reaktionsprodukt wird dabei fest. Die filtrierte Masse wird im Vakuumexsiccator getrocknet und dann mit Petroläther angerieben, wobei sie zu einem lockeren Pulver zerfällt, das fast rein ist. Durch vorsichtiges Umkrystallisieren

aus warmem Benzol wird die Verbindung in farblosen, dünnen, sechseckigen Blättchen vom Schmp. 109° erhalten. Ausbeute 2 g.

4,465 mg Subst.: 12,355 mg CO_2, 3,155 mg H_2O.

$C_{24}H_{20}O_4$	Ber. C 75,35	H 7,91
	Gef. „ 75,47	„ 7,91

Dibenzoyl-ammoresinol

1 g Ammoresinol wurden nach dem Lösen in überschüssiger 5-prozent. Natronlauge mit Benzoylchlorid geschüttelt. Farblose Nadeln aus Petroläther, Schmp. 75°; Ausbeute 1,15 g.

Das Dibenzoyl-ammoresinol läßt sich auch direkt aus dem beim Fällen des Sodaauszugs der Droge erhaltenen Rohharz gewinnen. Das Produkt wird zu diesem Zweck in Natronlauge gelöst, benzoyliert und die erhaltene harzige Masse mit Petroläther ausgekocht, wobei die Schmieren zurückbleiben.

4,729, 4,682 mg Subst.: 13,390, 13,240 mg CO_2, 2,800, 2,700 mg H_2O.

$C_{38}H_{38}O_6$	C 77,25	H 6,49
	„ 77,24, 77,16	„ 6,63, 6,46

Mol.-Gew. nach Rast: 517. Ber. 590

Das Di-(p-chlorbenzoyl)-ammoresinol wurde in entsprechender Weise mit p-Chlorbenzoylchlorid gewonnen. Aus Methylalkohol farblose Prismen vom Schmp. 93,5°.

Chlorgehalt: $C_{38}H_{36}O_6Cl_2$ Ber. Cl 10,76 Gef. Cl 10,54

Hexahydro-diacetyl-ammoresinol

Die katalytische Hydrierung wurde in Eisessig bei 30° mit Platinoxyd und mit Palladium auf Bariumsulfat durchgeführt.

0,454 g Diacetyl-ammoresinol verbrauchten mit 90 mg Pt 69,15 ccm H_2 (0°, 760 mm). — 2,330 g Diacetyl-ammoresinol verbrauchten mit 30 mg Pd 350 ccm H_2 (0°, 760 mm).

Ber. H_2 65,6 und 336 ccm

Die hydrierte Verbindung wurde mit Wasser gefällt und nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol in weißen Nadeln vom Schmp. 64° erhalten.

4,891 mg Subst.: 12,760 mg CO_2, 3,690 mg H_2O.

$C_{28}H_{40}O_6$	Ber. C 71,14	H 8,54
	Gef. „ 71,15	„ 8,44

Bromierung von Diacetyl- und Dibenzoyl-ammoresinol

Die Substanzen wurden in Eisessig gelöst und mit einer n/5-Bromlösung in Eisessig austitriert (Tüpfelprobe mit Jodkalistärkepapier). Darauf wurde das Bromierungsprodukt mit Wasser ausgefällt und im Filtrat der entstandene Bromwasserstoff als AgBr bestimmt.

0,4263 g Diacetyl-ammoresinol verbrauchten 0,7275 g Brom = 9,98 Atome Br, als HBr wurden gefunden 0,1430 g Brom = 1,96 Atome Br, also wurden addiert 6,06 Atome Br.

1,0947 g Dibenzoyl-ammoresinol verbrauchten 1,531 g Brom = 10,33 Atome Br, als HBr wurden gefunden 0,3231 g Brom = 2,18 Atome Br, also wurden addiert 5,97 Atome Br.

Abbau von Diacetyl-ammoresinol zu γ- und β-Resorcylsäure

γ-Resorcylsäure. 1 g Diacetyl-ammoresinol wurden nach Casparis und Michel mit Wasserstoffsuperoxyd in Eisessig oxydiert. Es wurden 15 mg reine γ-Resorcylsäure vom Schmp. 150° erhalten.

β-Resorcylsäure. In eine Schmelze von je 20 g NaOH und KOH wurde bei 150° 1 g Diacetyl-ammoresinol eingetragen, dann unter dauerndem Rühren langsam auf 210° erhitzt und 35 Minuten auf dieser Temperatur belassen. Die Schmelze wurde in Wasser gelöst, angesäuert und ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde mit Bicarbonatlösung ausgezogen, angesäuert und wieder in Äther übergeführt. Der beim Verdampfen des Äthers verbleibende braune, teilweise krystallisierte Rückstand wurde mit Wasser ausgekocht und die beim Erkalten ausfallenden Nadeln nochmals aus Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 11,5 mg. Schmp. 202—204°. Mischschmelzpunkt mit synthetischem Material unverändert.

Zur weiteren Charakterisierung wurden 9,5 mg der erhaltenen Säure mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung methyliert. Der Ester wurde ausgeäthert, mit alkoholischem Kali verseift und die isolierte Dimethoxy-β-Resorcylsäure aus Benzin und dann aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. 106°. Schmelzpunkt von synthetischem Material 108°. Mischschmelzpunkt 106—107°.

Wir danken auch an dieser Stelle für die Gewährung eines I.G.-Stipendiums an Herrn Dr. Weidle und für die Bereitstellung von Mitteln durch die Vereinigung von Freunden der Technischen Hochschule Darmstadt.